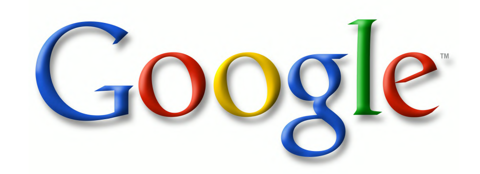


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

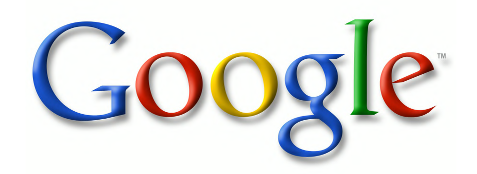
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

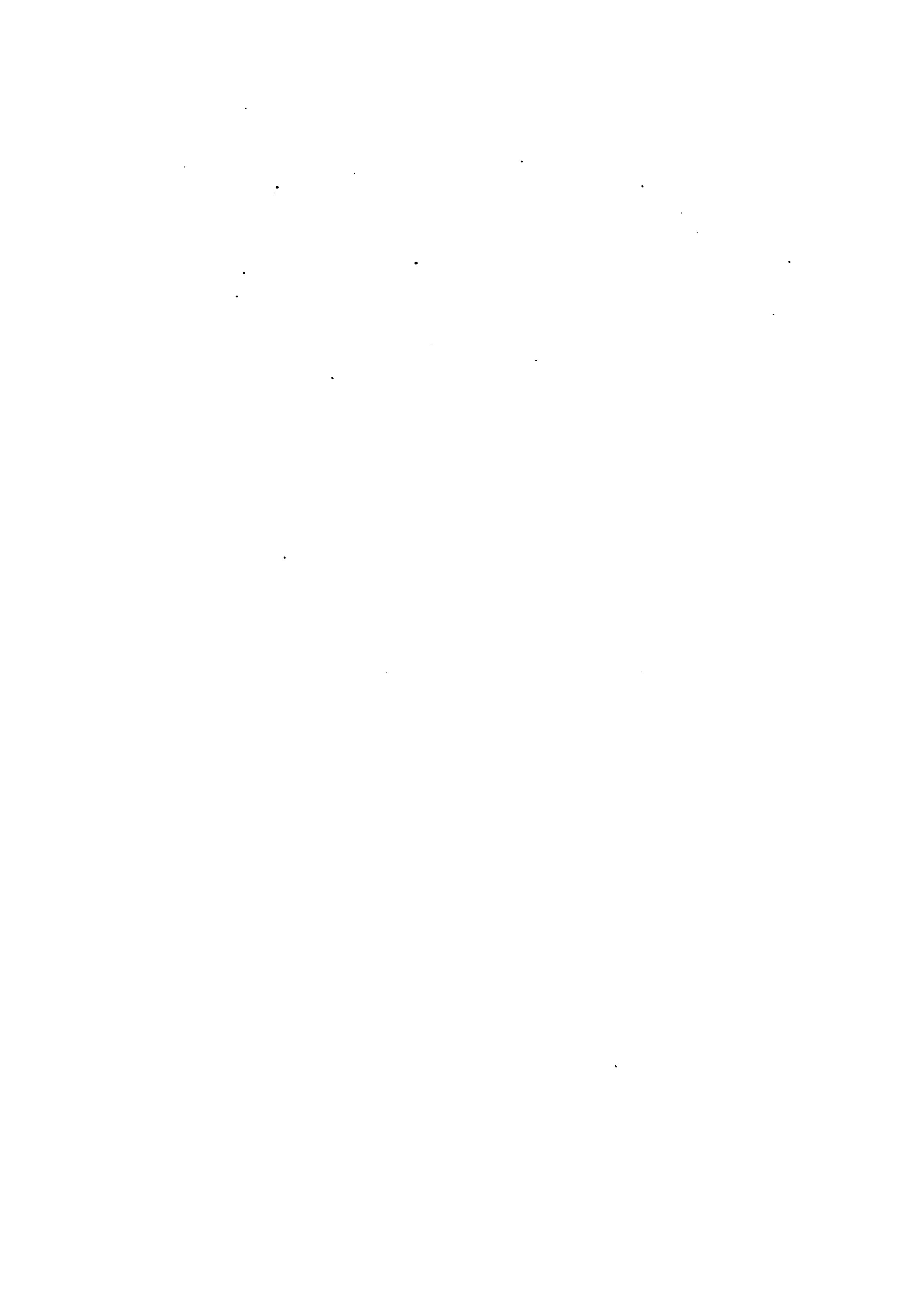
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906859 5











THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

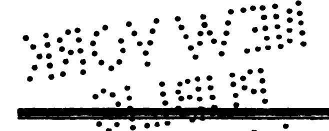
UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1841.

ERSTER BAND.



LEIPZIG 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

ZWEI UND ZWANZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BIEWEND, CAPAUN, ELSNER, HERMANN, HESS, KERSTEN, KOOSEN, LOEWIG, LUEDERSDORFF, MARX, MITSCHERLICH, MYLIUS, SCHOENBERG, F. SIMON, VOGEL, WACKENRODER, ZEUSCHNER.

LEIPZIG 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt des zwei und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Untersuchung eines neu entstandenen natürlichen Silicates und Versuche zur Erklärung seiner Bildung und des Kieselsäuregehaltes von Grubenwässern.

Von

CARL KERSTEN in Freiberg.

In der Grube Himmelfahrt bei Freiberg findet man auf den tieferen Gezeugstrecken, in der Nähe der Kunstsätze, durch welche die Grubenwässer gehoben werden, auf dem benachbarten Gesteine (Gneus) sinterähnliche Ablagerungen, die durch das immerwährende Tropfen der Kunstsätze entstehen. — Sie sind das Resultat der Concentration der in den Grubenwässern aufgelösten Substanzen.

Dieses Product sitzt 2 — 4 Linien stark theilweise so fest auf Gneus auf, dass es sich, selbst durch Hammerschläge, schwer davon trennen lässt. Es hat eine hellbraune Farbe, ist schimmernd und zeigt sternförmig auseinanderlaufenden Bruch, welcher in's Muschelige übergeht. Es ritzt Gips und ist von 2,28 spec. Gew. Beim Erhitzen in einem Glaskölbchen giebt dieser Sinter viel Wasser aus, welches sauer reagirt, das Glas aber nicht angreift. Digerirt man ihn mit Wasser, so erleidet er wahrnehmbar keine Veränderung, jedoch hinterlässt das Wasser nach dem Verdampfen einen sehr geringen Rückstand, welcher aus schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kalkerde besteht. — Chlorwasserstoffsäure zerlegt den Sinter unter Chlorentwickelung sehr schnell; sie färbt sich braun, während eine bedeutende Menge Kieselsäure als *durchscheinende Gallerte* wie bei der Zerlegung der Zeolithe abgeschieden wird. Nach dem Decantiren der Auflösung von der

Kieselsäure und dem Auswaschen letzterer löst sie sich sehr leicht und ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron bei Unterstützung der Wärme auf. — Die chlorwasserstoffsaure braune Auflösung des Sinters enthält vornehmlich Eisenoxyd und Manganoxyd, ausserdem noch Spuren von Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kalkerde und Schwefelsäure. — Bei längerer Digestion verliert sie ihre braune Farbe und wird gelb, indem sich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt. Thonerde, Kalkerde und fixe Alkalien konnten nicht aufgefunden werden.

Die quantitative Analyse dieses Sinters lieferte folgendes Resultat:

18,98 Kieselsäure,
25,01 Manganoxyd,
22,90 Eisenoxyd,
33,00 Wasser,
Spuren von schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinkoxyd und Gips
99,89 *).

Betrachtet man diese Zusammensetzung näher, so zeigt sich merkwürdigerweise, dass in diesem Mineral der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen sich verhält wie 2 : 3, und dass der Sauerstoff des Wassers 3 mal so gross ist als der der Kieselsäure und die Hälfte von dem beider Basen beträgt. — Diese neugebildete Mineralsubstanz ist demnach ein *wasserhaltiges Subsilicat* von Manganoxyd und Eisenoxyd, und seine Zusammensetzung kann durch die Formel

*) Ein anderes Stück dieses Sinters, welches der russische Bergwerkscapitain von Gerngross in meinem Laboratorium analysirte, zeigte fast dieselbe Zusammensetzung. Derselbe fand nämlich darin:

18,07 Kieselsäure,
26,54 Manganoxyd,
21,00 Eisenoxyd,
32,82 Wasser,
Spuren von schwefelsaurem Kupferoxyd etc.
98,43.

$$\left.\begin{matrix}\ddot{Mn}_3 \\ \ddot{Fe}_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}_2 + 18\dot{H}$$

ausgedrückt werden.

Ein ähnliches, wiewohl ungewöhnliches Verbindungsverhältniss zwischen Kieselsäure und Basen findet sich in dem von Hrn. Berghauptmann Freiesleben zuerst bestimmten *Talksteinmarke* von Rochlitz*). Ueberhaupt schliesst sich das beschriebene Product mehreren jungen Gebilden des Mineralreiches an, welche Hr. etc. Freiesleben in seiner *Oryktographie von Sachsen, Heft V.* ausführlich beschrieben hat und deren chemische Zusammensetzung theilweise am angef. Orte, theils in *Schweigger's. Journ. Bd. LXVI. S. 9* von mir mitgetheilt worden ist.

Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des in Rede stehenden Mineralproductes habe ich mehrfache Erörterungen und Versuche angestellt. Sie lieferten ein vielleicht nicht ganz uninteressantes Resultat und zeigten namentlich auch, dass man bei Forschungen über die Art und Weise der Bildung von Mineralsubstanzen und die Ursache solcher Erscheinungen, welche sich dem ersten Anscheine nach nicht aus den Vorgängen in unseren Laboratorien erklären lassen, doch nicht sofort zu Erklärungen greifen sollte, welche mit unseren dermaligen chemischen Kenntnissen in Widerspruch stehen oder über diese hinausreichen, sondern vielmehr zu *praktischen Versuchen* über den Gegenstand selbst. — Wir haben oben gesehen, dass das beschriebene Silicat eine bedeutende Menge Kieselsäure enthält. Diese musste demnach in dem Grubenwasser, woraus es sich abschied, als zweite isomerische Modification, als [b]Kieselsäure, wirklich aufgelöst oder als solche darin suspendirt sein; denn wäre sie darin blos mechanisch, als unlösliche Modification, enthalten gewesen, so würde unser Product *nicht* mit Chlorwasserstoffsäure gelatinirt haben und die gelatinöse Kieselsäure in einer Auflösung von kohlensaurem Natron vollständig auflöslich gewesen sein, sondern die Kieselsäure wäre bei jener Behandlung als Quarzsand ungelöst zurückgeblieben.

Da nun aber die Kieselsäure als [a]Kieselsäure in Wasser unauflöslich ist, in ihrer zweiten Modification aber in der hiesigen

---

*) S. Freiesleben, geognostische Arbeiten, Bd. V. S. 197.

Gebirgsformation nicht angetroffen wird, so müssen in dem Grubenwasser Substanzen enthalten sein, welche die [a]Kieselsäure auflösten oder die in dem Gebirgsgesteine vorkommenden Silicate zerlegten und die [b]Kieselsäure abschieden. — Die chemische Untersuchung der Grubenwässer zeigte indessen, dass sie weder Alkalien noch andere Salze und Substanzen enthielten, welche auf Silicate einzuwirken vermögen, sondern, ausser nicht unbeträchtlichen Mengen Kieselsäure, blos schwefelsaures Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde und freie Schwefelsäure. — Wollte man nun aber auch annehmen, dass das schwach saure Grubenwasser auf Silicate eingewirkt und dadurch die Kieselsäure in die auflösliche Modification umgeändert haben könnte, so kann hierauf entgegnet werden, dass sowohl in dem Gebirgsgesteine als auf den Gängen hiesiger Refier keine einfachen und durch Säuren zerlegbaren Silicate (z. B. Zeolithe) vorkommen, in welchem Falle jene Erscheinung nicht unwahrscheinlich wäre, sondern blos höhere und solche Silicate — Feldspath und Glimmer —, welche nicht einmal durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt werden.

Es liegen daher, so scheint es mir, keine Thatsachen und Verhältnisse vor, welche es wahrscheinlich machten, dass die Kieselsäure in dem Grubenwasser durch Einwirkung der darin enthaltenen Salze, so wie der geringen Menge freier Schwefelsäure, auf die Silicate des Gebirgsgesteines, aufgelöst worden sei. Man ist daher zur Erklärung dieser Erscheinung genöthigt, an andere Ursachen zu denken.

Der Umstand, dass auf einigen Gängen der Grube Himmelfahrt Flussspath vorkommt, rief die Frage hervor, ob derselbe nicht vielleicht durch das Grubenwasser selbst oder ein oder das andere der darin aufgelösten Salze, so wie durch die Producte der freiwilligen Zersetzung des Schwefelkieses zerlegt worden sein könne.

In diesem Falle würde sich der Kieselsäuregehalt des Grubenwassers und die Bildung unseres Silicates dadurch ungezwungen erklären lassen, dass die freie Flusssäure auf Quarz oder die obengenannten Silicate einwirkte, wodurch Fluorsilicium entstand, das sich bei Zutritt von Wasser wiederum zerlegte und gelatinöse Kieselsäure absetzte, welche sich in ersterem auflöste. — Um hierüber Aufschluss zu erhalten, stellite

ich eine Reihe von Versuchen im Kleinen an, wobei ich Flussspath mit Grubenwasser und verschiedenen Flüssigkeiten schwach erwärmte, und beobachtete, ob eine theilweise Zerlegung des Flussspathes stattfand. Bei diesen Versuchen verfuhr ich folgendermaassen.

Krystallisirter, ganz reiner Flussspath wurde in geschlämmtem Zustande in eine Platinretorte gebracht, deren Helm abgeschraubt worden war, diese sodann mit den Flüssigkeiten gefüllt und mit einer Platte von weichem Glase bedeckt, welche mit Wachs überzogen war, worin man mittelst eines Holzstäbchens einige Schriftzüge gemacht hatte. Die Retorte wurde nun während 7 Tagen einer Temperatur von 30—40° R. ausgesetzt, worauf man die Glasplatte reinigte und sowohl durch Anhauchen als mit der Loupe untersuchte, ob eine Aetzung stattgefunden hatte. Die angewandten Flüssigkeiten waren:

1) gewöhnliches Grubenwasser (von der vierten Gezeugstrecke des Gottlob Morgenganges),

2) desgl., durch Verdampfen auf ein Zwölftheil seines Volumens concentrirt,

3) eine Auflösung von Eisenvitriol,

4) eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und

5) eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd; auf einen Theil der Salze wurden 6 Theile Wasser genommen;

6) Wasser, mit 1 p. C. dem Gewichte nach concentrirter engl. Schwefelsäure vermischt.

Sämmtliche Flüssigkeiten äusserten *keine Einwirkung* auf den Flussspath, denn es war auch nicht die leiseste Spur einer Aetzung der Glasplatten wahrzunehmen. Dasselbe negative Ergebniss wurde erhalten, als Flussspath mit einem halben Gewichtstheile Schwefelkies, ferner Zinkblende im geschlämmten Zustande, gemengt und mit Eisenvitriollösung und dem oben angegebenen schwefelsäurehaltigen Wasser digerirt worden war.

Die von Berzelius gemachte Beobachtung, dass *kieselhaltiger* Flussspath ein in Säuren sehr auflösliches Salz bildet, brachte mich auf die Vermuthung, dass durch Einwirkung der genannten Flüssigkeiten auf *Flussspath* und *Kieselsäure* vielleicht Fluorsilicium gebildet werden könne. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurden 4 abgesprengte Glaskolben er-

wärmt und inwendig mit Wachs mittelst eines Pinsels überstrichen, worauf man in den Ueberzug an dem obern Theile der Kolben einige Schriftzüge mit einem Holzstäbchen machte und kieselhaltigen Flussspath (von Stollberg am Harze) als geschlämmtes Pulver hineinbrachte. Hierauf wurden die Kolben mit folgenden Flüssigkeiten gefüllt:

1) mit Grubenwasser, das auf ein Zwölftheil seines Volumens verdunstet worden war,

2) mit einer gesättigten Auflösung von Eisenvitriol,

3) mit einer an der Luft zersetzten Auflösung dieses Salzes,

4) mit einer Auflösung von 1 Th. schwefelsaurem Manganoxydul und 4 Th. Wasser.

Kolben wurden mit Glasplatten, deren innere Seiten mit Wachs überzogen worden waren, bedeckt und alle Fugen sorgfältig verstrichen. Man setzte die Kolben nun 7 Tage lang der angegebenen Temperatur aus, worauf sie geleert und der Wachsüberzug abgeschmolzen wurde. — Die Kolben mit den ersten drei Flüssigkeiten, ingleichen die Glasplatten, zeigten sich deutlich an den Stellen, wo kein Wachsüberzug stattgefunden hatte, *angegriffen*, dagegen konnte man keine Aetzung im Kolben mit der Flüssigkeit No. 4 wahrnehmen.

Es folgt daher aus diesen Versuchen, dass *kieselhaltiger Flussspath* durch das gedachte Grubenwasser, ferner durch concentrirte Auflösungen von Eisenvitriol, so wie an der Luft zersetzte Auflösungen dieses Salzes, bei 30—40° R. *zerlegt* wird.

Da sich nun bei einer derartigen Zersetzung Fluorsilicium bildet, welches durch das Wasser zersetzt wird, wobei sich Kieselsäure in gallertartigem Zustande ausscheidet, die sowohl in reinem, besser noch in saurem Wasser auflöslich ist, so dürfte sich hierdurch einfach der bedeutende Kieselsäuregehalt des mehrerwähnten Grubenwassers und die Bildung des untersuchten wasserhaltigen Silicates erklären.

Flussspath, Quarz und Schwefelkies finden sich gemeinschaftlich auf einigen Gängen der Grube Himmelfahrt. Das durch freiwillige Zersetzung des Schwefelkieses entstehende neutrale schwefelsaure Eisenoxydul wird in Berührung mit Luft zerlegt, und das in Wasser aufgelöst bleibende saure schwefelsaure Salz wirkt allmählig zersetzend auf den mit Quarz ge-

mengten Flussspath. — Der grosse Gehalt des neugebildeten Silicates an Manganoxyd ist sehr wahrscheinlich darin begründet, dass Mangan- und Braunspäthe, welche sich häufig auf den hiesigen Gängen finden, sehr leicht von dem schwach sauren Grubenwasser aufgelöst werden, wodurch schwefelsaures Manganoxydul entsteht, das in Berührung mit Luft unter Abscheidung von Manganoxydhydrat schnell zersetzt wird.

Wenn einerseits vorstehende, auf directe Versuche basirte Erklärungsweise des Kieselerdegehaltes der Grubenwässer von Himmelfahrt zwar auf manche andere kieselsäurehaltige Grubenwässer und manche Mineralsubstanzen neuerer Bildung angewandt werden könnte, so ist doch andrerseits nicht zu verkennen, dass sie — da wir fast in allen Quell- und Mineralwässern Kieselsäure finden und Flussspath nicht zu den allgemein verbreiteten Mineralsubstanzen gehört — verhältnissmässig nur in wenigen Fällen jene Erscheinung zu erklären vermag *).

In dem Fluorgehalte vieler Mineralkörper, namentlich des viel verbreiteten *Glimmers*, möchte indessen sehr häufig ein Auflösungsmittel der Kieselerde gefunden werden, und es wäre nicht uninteressant, durch Versuche die Verhältnisse und Umstände auszumitteln, unter welchen andere Mineralkörper, z. B. Schwefelkies, den Glimmer unter Concurrenz von Wasser und verschiedenen Salzlösungen zu zersetzen vermögen, wozu es mir gegenwärtig an Zeit gebricht.

---

*) Obgleich der Kieselsäuregehalt mancher Mineralquellen auf mehrfache Weise, als durch ihren Gehalt an Alkalisalzen, Kohlensäure, ihre Temperatur und den Umstand, dass Feldspath bei hoher Temperatur und hohem Drucke (23 Atmosphären) durch Wasser zerlegt wird, wobei sich kieselsaures Kali auflöst †), erklärt werden kann, ohne hierbei eine Concurrenz von Flusssäure zu vermuthen, so ist doch bemerkenswerth, dass einige derselben, z. B. der Sprudel in Carlsbad, *Fluorcalcium aufgelöst* enthalten und dass secundäre Bildungen von Flussspath am Granit in der Nähe der Carlsbader Quellen gefunden worden sind, um so mehr, als ein Vorkommen von primärem Flussspathe in den Umgebungen Carlsbads noch nicht beobachtet worden, auch nicht wahrscheinlich ist. — Auch die Mineralquellen von Selters und Ems, die sich beide durch einen bedeutenden Kieselsäuregehalt auszeichnen, enthalten nach Struve Fluorcalcium aufgelöst.

K.

†) Poggend. Ann. Bd. XXXV. S. 354.

II.

Ueber die Verschiedenheit des Agalmatoliths, nebst chemischer Analyse eines chinesischen Bildsteins.

Von

H. WACKENRODER.

In dem 18. Jahrgange seines *Jahresberichtes*, *S. 228*, hat Berzelius die neueste Analyse des chinesischen Bildsteins von Hrn. v. Holger erwähnt, zugleich aber die Meinung dieses Chemikers: „dass diejenigen, welche vor ihm den Bildstein einer chemischen Analyse unterwarfen, die Alaunerde von der Talkerde zu unterscheiden nicht verstanden hätten," als unbegründet zurückgewiesen. Ganz gewiss gerade den Chemikern, welche den Bildstein zerlegten, kann man eine derartige Verwechselung nicht wohl unterstellen. Vergleicht man aber die Resultate ihrer Analysen, so sieht man leicht ein, dass keiner derselben ein und dasselbe Fossil zergliederte. Es enthält nämlich der Agalmatolith, und zwar:

	gelber, nach Vauquelin *):	grünlich-weisser durchscheinender, nach Klaproth **):	fleischrother undurchsichtiger, n. Klaproth:	rother, nach John *):	nach Lychnell ***):	nach Gmelin *):
Alaunerde	29,0	34,00	24,0	31,00	24,54	28,1
Kieselerde	56,0	54,50	62,0	55,50	72,40	58,1
Kali	7,0	6,25	—	5,25	—	7,8
Kalk	2,0	—	1,0	2,00	—	—
Eisenoxyd	1,0	0,75	0,5	1,25	2,85	—
Wasser	5,0	4,00	10,0	5,00	—	6,0
	100,0	99,50	97,5	100,00	99,79	100,0.

Alle diese Bildsteine waren also Alaunerdesilicate, während der von Hrn. v. Holger zerlegte Agalmatolith ein Talkerdesilicat war. Es wurden nämlich gefunden †):

---

*) Leonhard, Handb. der Oryktognosie. 2. Aufl. S. 189.
**) Klaproth, Beiträge B. V. S. 21 u. Bd. II. S. 189.
***) Berzelius, Jahresbericht 15. Jahrg. S. 218.
†) Ebendas. 18. Jahrg. S. 228.

Talkerde	25,4
Kieselerde	61,0
Kalk	3,0
Alaunerde	5,0
Manganoxydul	0,9
Eisenoxydul	4,3
	99,6.

Aus diesem Grunde bemerkt auch Glocker in seinem
„*rundriss der Mineralogie, 1839. S. 558*“, dass die Analy-
von Lychnell und v. Holger sich nicht auf den Bild-
, sondern auf andere Mineralien, und die des letztern Che-
ers wahrscheinlich auf Speckstein beziehen. Man kann die-
Ausspruche jedoch nur unter der Voraussetzung beipflich-
dass das zuerst von Vauquelin als wasserhaltiges kie-
aures Alaunerdekali erkannte Fossil ausschliesslich den Na-
Agalmatolith führen solle. Vielmehr darf man glauben,
die Chinesen zu den bekannten Schnitzwerken mancherlei
eralien verwenden, die also ebenfalls Bildstein benannt wer-
können. Schon Klaproth (*Beiträge II. S. 190*) führt
dass ihm „von anderweitigen Mineralien, deren sich die Chi-
en ebenfalls zu ihren Bildschnitzereien bedienen, auch ein
sser reiner, sehr feinkörniger Marmor vorgekommen sei.“
wischen erfährt man nichts Näheres von ihm über die Ver-
edenheiten des Bildsteins, die er bemerkte, obwohl das von
analysirte fleischrothe und undurchsichtige Fossil sicher ein
z anderes war als das spargelgrüne und durchscheinende.
hrend Klaproth seine frühere Analyse des letztern Minerals
dem Vorgange Vauquelin's später im 5. Bande seiner
itráge“ corrigirt, gedenkt er des erstern Minerals nicht wei-
Da Klaproth nach seiner gewohnten Art den Gang der
lyse pünctlich angiebt, so kann man unmöglich annehmen,
er Talkerde mit Alaunerde sollte verwechselt haben; aber
eben so wenig kann man geradezu in der Analyse des
chrothen Minerals Kali suppliren. Lychnell und v. Hol-
zerlegten offenbar ganz verschiedene Mineralien. Voreilig
de es sein, anzunehmen, dass die von ihnen untersuchten
silien nur unächten, nicht aus China stammenden Bildwer-
angehörten. Vielleicht werden oftmals in Europa jene son-
aren chinesischen Figuren nachgebildet. Dann müssten wir

aber doch auch mit dem Gestein näher bekannt sein, aus welchem sie geschnitzt wurden. Nun aber sind die Beschreibungen und Diagnosen des Agalmatoliths in älteren und neueren mineralogischen Werken, namentlich in: *Wallerius, system. mineralogic. Ed. II. T. I. p. 399; Hausmann, Handb. d. Mineralogie Bd. II. S. 440; Mohs, Grundriss d. Min. Th. II. S. 641; Jameson, system of Min. Vol. I. p. 500; Leonhard, Handb. d. Orykt. 2. Aufl. S. 188; Walchner, Handb. d. Min. S. 180; Glocker, Grundriss d. Min. 1839. S. 558* u. a. m. so von einander abweichend, dass man an einer Verschiedenheit des von den Chinesen benutzten Bildsteins nicht wohl zweifeln kann.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubte ich auch an dem ziemlich grossen Bruchstücke einer chinesischen Pagode zu finden, welches aus einer ältern Mineraliensammlung in die meinige übergegangen ist. Für der chinesischen Ursprung desselben ist freilich keine andere Bürgschaft gegeben, als die eigenthümliche Gestalt und Färbung der Pagode; eine grössere jedoch scheint mir in dem eigenthümlichen physikalischen und chemischen Verhalten des Minerals zu liegen. Ich hielt es daher nicht für überflüssig, dasselbe genauer zu untersuchen, und erlaube mir jetzt die Mittheilung der Untersuchung.

Der Agalmatolith aus meiner Sammlung ist *gleichmässig* röthlich-weiss oder pfirsichblüthroth gefärbt, dicht, von unebenem bis splitterigem Bruche, matt, an den Kanten stark durchscheinend, fettig anzufühlen, sehr milde, auf Holz, Porcellan und Tuch schwach schreibend. Die Härte desselben ist = 2; das spec. Gew. bei + 20° C. = 2,747, also bei + 4,1° C. = 2,7428. — Das spec. Gew. des Bildsteins wird gewöhnlich zu 2,815 nach Klaproth, oder zu 2,827 nach Breithaupt angenommen. Dabei übersieht man aber, dass Klaproth auch 2,785 als spec. Gew. des von ihm untersuchten undurchsichtigen chinesischen Bildsteins anführte und dass Karsten selbst nur 2,617 als spec. Gewicht des Bildsteins angab.

Unser Mineral wird beim Erhitzen vor dem Löthrohre schwarz, brennt sich alsdann schneeweiss, wird hart ohne alle Formänderung und zeigt höchstens nur an den Kanten Spuren von Schmelzung. Beim Erhitzen in der Glasröhre entwickelt dasselbe einen empyreumatischen Geruch und etwas ungefärbtes,

utral reagirendes Wasser, während es selbst grau wird. Wird
e Erhitzung bis zum Schmelzen des Glases gesteigert, so
det sich ein leichter weisser Anflug, etwa wie von verflüch-
gtem Chlornatrium.

Mit Kobaltsolution erhitzt, wird das Gestein erst roth und
i längerer Erhitzung grau gefärbt.

Borax löst das gepulverte Fossil langsam und klar auf.
ie Perle bleibt auf Zusatz von Salpeter unverändert.

Phosphorsalz löst dasselbe nur schwer auf und hinterlässt ei-
en Rückstand von opak bleibender Kieselerde. Beim Erkalten
ird die Perle rissig, und während des Glühens mit Salpeter
ersetzt, erleidet sie keine Färbung, zeigt jedoch beim Abküh-
n eine schwache Eisenreaction.

Soda giebt mit demselben ein opakes Glas und zwar un-
r starkem Aufschäumen leichter auf Kohle als auf Platinblech.

Dieses Verhalten unseres Fossils stimmt gut überein mit
erzelius's Angaben (*Anwend. des Löthrohrs. 2. Aufl. S.
81*). Hier findet sich der Agalmatolith als „weisser *Talk* von
hina" unter den Talkarten aufgeführt, welche ihren Platz zwi-
chen Glimmer und Chlorit erhalten haben. Berzelius hat also
ahrscheinlich dasselbe oder ein dem ganz ähnliches Fossil vor
ch gehabt, welches den Gegenstand meiner Untersuchung aus-
acht. Da von den Mineralogen das spec. Gew. des Talks
eistens zu 2,71—2,74 angegeben wird, so wird auch dadurch
ne Vermuthung bestätigt. Es scheint mir demnach nicht zu-
ssig, dass, wie es von einigen Mineralogen geschieht, das
on Berzelius angegebene Verhalten des Bildsteins vor dem
öthrohre *dem* Agalmatolith, der im Wesentlichen kieselsaures
launerdekali ist, beigelegt werde.

Unser Fossil wird im gepulverten Zustande bei der Di-
estion mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angegriffen, aber
cht vollständig zerlegt. Letztere Säure färbt sich schwarz.
ach Verdampfung zur Trockne und Digestion mit Wasser fin-
et sich eine gute Menge von Talkerde aufgelöst. Salpeter-
iure greift das Pulver schon in der Kälte etwas an, und in
er mit Wasser verdünnten Säure lässt sich alsdann eine Spur
hlor bemerken.

Die quantitative Analyse unseres Minerals zeigte endlich

die gänzliche Verschiedenheit desselben von dem Fossil, welches man bisher ausschliesslich Bildstein genannt hat.

1) Der gröblich zerkleinerte Agalmatolith verlor beim Glühen mit der Spiritusflamme, wobei er eine graue Farbe annahm, nur 0,367 p.C. an Gewicht. In sehr heftigem Glühfeuer nahm derselbe aber eine blendend weisse Farbe an, wurde sehr hart und verlor noch 3,111 p.C. an Gewicht. Den ganzen Glühungsverlust von 3,478 p.C. darf man wohl auf Rechnung von verflüchtigtem Wasser setzen, da von organischer Substanz in dem Minerale offenbar nur geringe Spuren vorhanden sind. Auch das darin enthaltene Chlor, wahrscheinlich als Chlornatrium, beträgt nicht mehr als eine Spur. Indessen will ich nicht unerwähnt lassen, dass der Deckel des Platintiegels, welcher in einen hessischen Tiegel gestellt worden, während des heftigen Glühens des Fossils einen geringen weissen Anflug erhalten hatte. Von verflüchtigtem Fluorkiesel rührte jedoch der Glühungsverlust nicht her, da eine besondere, auf Fluor gerichtete Analyse die Abwesenheit des letztern darthat.

2) Es wurden 2,298 Gr. des fein gepulverten und bei 100° getrockneten Minerals mit 8,0 Gr. kohlensaurem Natron geglüht. Die zusammengesinterte schneeweisse Masse wurde mit verdünnter Salzsäure vollständig aufgelöst und die Kieselerde auf bekannte Weise geschieden. Sie betrug 61,967 p.C., war ganz weiss und locker und zeigte sich beim Auflösen in Alkalien vollkommen rein.

3) Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Salmiak vermischt. Auf Zusatz von Ammoniak entstand nur ein sehr geringer Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welches im geglühten Zustande 0,740 p.C. des Minerals betrug.

4) Da die Flüssigkeit durch Oxalsäure keine Trübung erlitt, so wurde sie erhitzt und mit kohlensaurem Natron eine Zeit lang gekocht. Der entstandene Niederschlag hinterliess beim Glühen *reine* weisse und lockere Talkerde. Der ungefällte Theil der Talkerde wurde durch basisches phosphorsaures Ammoniak niedergeschlagen, die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde mit ammoniakalischem Wasser ausgesüsst und dann schwach geglüht. Das geglühte Salz wurde auf Talkerde berechnet nach der, wie mir scheint, sichern Voraussezzung, dass 100 Th. desselben 38 p.C. Talkerde anzeigen. Der

sammtbetrag der Talkerde war 33,029 p. C. des Agalmaiths.

Demnach bestehen 100 Th. dieses Minerals aus:

Talkerde	33,029	Gewichtsth.
Kieselerde	61,967	—
Eisenoxyd	0,740	—
Wasser (als Glühungsverlust)	3,478	—
	99,214	—

Die Richtigkeit dieses Resultates ist durch eine zweite Anase, wobei auch auf einen etwaigen Gehalt des Minerals an kali Rücksicht genommen wurde, bestätigt worden. Die gedene Zusammensetzung dieses Bildsteins lässt sich durch ine andere chemische Formel genau ausdrücken als durch $MgO + SiO_3) + (MgO + Aq)$. Hiernach würde das Miral enthalten:

Talkerde	34,075
Kieselerde	63,453
Wasser	2,472
	100,000.

Will man aber den Glühungsverlust, da derselbe sehr geg ist, nicht auf Rechnung von Hydratwasser setzen, sondern ber anhängendem Wasser und organischer Substanz zuschrein, so ist die Formel $6MgO + 5SiO_3$ der von Berzelius r den Speckstein angenommenen sehr nahe gerückt. Aus den kannten Analysen des Specksteins (vgl. *Leonhard, Handch S. 223*) geht aber hervor, dass dieses Mineral in seiner ischung sehr variirt und keinesweges durch eine einzige chesche Formel repräsentirt werden kann. Ich glaube daher, n von mir analysirten Agalmatolith vorläufig mit keinem anrn ähnlichen Talkerdemineral identificiren zu dürfen.

Uebrigens bin ich durch die Güte meines verehrten Colgen, des Hrn. Geh. Hofrath Bachmann, in Stand gezt worden, mit einem andern Agalmatolith, welcher aus eir ausgezeichneten Dresdner Mineraliensammlung herrührte, ige Versuche anzustellen. Dieses Fossil besitzt eine ölgrüne rbe, ist aber stellenweise stark rothbraun gesprenkelt und ofbar nicht durchweg homogen. Es ist durchscheinend, bezt eine grössere Härte als der oben beschriebene Agalmato- und scheint überhaupt dem von Klaproth untersuchten

grünlich-weissen Fossil sehr nahe zu kommen. Die chemische Zerlegung desselben, die von Hrn. Horn, einem meiner Zuhörer, unter meiner Leitung angestellt, aber aus Mangel an zureichendem *reinem* Material nicht wiederholt und vervollständigt werden konnte, ergab als Mischung dieses Agalmatoliths in 100 Theilen:

Talkerde	20,0
Alaunerde	38,0
Kieselerde	34,6
Eisenoxyd und Kalk in geringer Menge	
Glühungsverlust	4,6
	97,2.

III.

Ueber salpetrige Säure und ihre Verbindung mit Salpetersäure.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. scient. de St. Petersb.)

Schon im Jahre 1832 hatte ich mit meinem verehrten Lehrer Mitscherlich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man salpetrige Salpetersäure langsam aus der Luft Wasser anziehen lässt, sie sich in zwei grüne Flüssigkeiten umwandelt, welche sich nicht mit einander mischen und sich nach dem Zusammenschütteln eben so wieder von einander sondern, wie es mit einem Gemenge der salpetrigen Salpetersäure und ihrer Auflösung in Salpetersäure der Fall ist. Die Darstellung einer grössern Quantität salpetriger Salpetersäure rief mir kürzlich diese Beobachtung wieder in's Gedächtniss zurück und veranlasste mich zu den Versuchen, die ich mit ihren Resultaten hier mittheilen will.

Bekanntlich sind die Meinungen über die Betrachtungsweise der salpetrigen Salpetersäure noch getheilt, und Berzelius sagt sogar in der letzten deutschen Ausgabe seines *Lehrbuches (Th. II. S. 48)*, dass die meisten Chemiker sie noch als eine Oxydationsstufe des Stickstoffes betrachten. Andere sehen sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit Stick-

stoffoxyd an, und diese Meinung, welche bisher darauf begründet war, dass jener Körper durch Wasser grösstentheils in die beiden genannten Bestandtheile zerlegt wird, ist noch in der neuern Zeit durch H. Rose wieder in Anregung gebracht worden, als derselbe eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Schwefelsäure entdeckte, welcher man das salpetersaure Stickstoffoxyd an die Seite stellen könnte. Die Einwirkung des Wassers auf die salpetrige Salpetersäure ist jedoch bisher, obgleich Dulong schon 1816 viele Versuche darüber angestellt hat, noch nicht hinreichend studirt worden, und ich habe sie, gestützt auf die oben angeführte Beobachtung, in der Hoffnung genauer verfolgt, darin einen entscheidenden Beweis für die dritte Betrachtungsweise der genannten Verbindungen zu finden, nach welcher sie als ein wasserfreies salpetersaures Salz mit salpetriger Säure als Basis angesehen wird. Ich brachte eine gewogene Menge salpetrige Salpetersäure in eine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen wurde, in dessen eine Oeffnung ein in eine sehr feine Spitze ausgezogener Trichter eingepasst war, während die andere durch ein Glasrohr mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand, wie ihn Mitscherlich S. 3 der dritten Aufl. seines Lehrbuches abgebildet hat. In den Trichter brachte ich so viel Wasser, als die in der salpetrigen Salpetersäure nach der Formel $\dddot{\text{N}}\ \ddot{\ddot{\text{N}}}$ enthaltene Menge Salpetersäure zur Umwandlung in ihr erstes Hydrat mit 14 p.C. Wassergehalt bedurfte, und liess dieses Wasser in sehr kleinen Tropfen in die mit Eis und Salz umgebene und in fortwährender Bewegung erhaltene Verbindung hineinfallen. Es wurde hierbei nur eine sehr unbedeutende Menge Stickstoffoxydgas entwickelt, und es waren zwei Flüssigkeiten entstanden, deren untere, ungefähr 2 Drittheile der ganzen Menge betragende, eine dunkelgrüne Farbe hatte, während die der obern grasgrün war. Durch eine Art Scheidetrichter wurden sie von einander getrennt und jede von ihnen der Destillation unterworfen.

Die untere Flüssigkeit fing schon bei + 17° C. an zu kochen; ihr Kochpunct stieg jedoch nach und nach bis auf + 28° C., und gleichzeitig verlor sich die grüne Farbe des Rückstandes, welcher endlich alle Eigenschaften der salpetrigen Salpetersäure besass; die Farbe des Destillats war fast rein blau und hatte kaum noch einen Stich in's Grüne.

Die obere grasgrüne Flüssigkeit fing erst bei einer Temperatur über + 20° C. an zu kochen, und während ihr Kochpunct sehr rasch stieg, sammelten sich zwar anfangs einige Tropfen einer blauen Flüssigkeit in der sehr kalt gehaltenen Vorlage, bald aber fing auch Salpetersäure an überzugehen, und als der Kochpunct auf + 120° C. gekommen war, zeigte sich die Flüssigkeit in der Retorte nur noch schwach gelb gefärbt und destillirte nun bei dieser Temperatur unverändert über.

Da sich aus diesem Versuche ergeben hatte, dass bei der Einwirkung von wenig Wasser auf die salpetrige Salpetersäure das zweite Hydrat der Salpetersäure, in welchem Säure und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten, gebildet wird und dass dieses zweite Hydrat nicht weiter zersetzend auf die salpetrige Salpetersäure einwirkt, dass ferner die salpetrige Säure aus ihrem salpetersauren Salze durch eine stärkere Basis, das Wasser, ganz einfach abgeschieden worden war und sich zum grössten Theile in der unzersetzten Verbindung aufgelöst hatte, so war zu erwarten, dass bei einer hinreichenden Menge von Wasser die salpetrige Säure rein abgeschieden werden würde und dass dieses Verfahren wohl vielleicht eine gute Methode zur Darstellung einer salpetrigen Säure geben könne. Ich setzte daher zu einer neuen Menge salpetriger Salpetersäure unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln etwas mehr Wasser hinzu, als die ganze Menge der in ihr enthaltenen Salpetersäure zur Umwandlung in ihr zweites Hydrat bedurfte, und beobachtete auch dabei nur eine höchst unbedeutende Gasentwickelung, wenn die Flüssigkeit während des Mischens durch ein Gemenge von Schnee und Salz sehr kalt gehalten wurde; es hatten sich wieder zwei Flüssigkeiten gebildet, deren obere der im vorigen Versuche erhaltenen ähnlich, die untere aber so dunkel blaugrün gefärbt war, dass sie nur in dünnen Schichten durchsichtig war, und eine so grosse Flüchtigkeit besass, dass sie schon beim Ausgiessen in heftiges Kochen gerieth, weshalb ich ihre Trennung von der obern durch den Scheidetrichter nicht bewerkstelligen konnte. Beide Flüssigkeiten wurden daher gemeinschaftlich aus der Flasche, in welcher sie sich gebildet hatten, der Destillation im Wasserbade unterworfen und die sich entwickelnden Dämpfe in eine stark erkältete Vorlage geleitet, welche mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand. Schon bei einer Tem-

peratur unter 0° fing die untere Flüssigkeit an zu kochen, und unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickstoffoxydgas verdichtete sich in der Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, deren Menge sich, unbeschadet ihrer Farbe, unter fortwährender Steigerung des Kochpunctes vermehrte. Als dieser bis auf + 25° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt, in welche nun bereits die sämmtliche untere Flüssigkeit und auch ein grosser Theil der der oberen die Farbe verleihenden übergegangen war; bei weiterer Erhitzung wurden jetzt nur noch wenige Tropfen der blauen Flüssigkeit erhalten, und als Rückstand blieb eine hellgrün gefärbte Salpetersäure.

Bei mehrmaliger Wiederholung des letzteren Versuches gelang es mir nicht, während der Destillation der gemengten Flüssigkeiten einen constanten Kochpunct zu erhalten, und auch die Temperatur, bei welcher das Kochen begann, war in den verschiedenen Versuchen verschieden und lag zwischen — 10° C. und 0°; jedesmal beobachtete ich, und zwar namentlich im Anfange der Destillation, eine Entwickelung von Stickstoffoxydgas, dessen Menge zu bedeutend war, um sie nicht verdichteten und durch das Wasser zersetzten salpetrigen Dämpfen zuschreiben zu können. Als ich die indigblauen Destillate mehrmaligen Destillationen unterwarf, beobachtete ich ebenfalls eine nicht unbedeutende Gasentwickelung, und auch hinsichtlich ihres Kochpunctes erhielt ich dieselben Resultate wie bei den gemengten Flüssigkeiten; das Kochen begann unter 0°, und wenn der Kochpunct bis auf + 28° C. gestiegen war, was verhältnissmässig rasch erfolgte, verhielt sich der Rückstand ganz wie reine salpetrige Salpetersäure, welche kaum noch eine Spur einer grünlichen Färbung besass. Bei weiteren Wiederholungen der Destillation der übergegangenen blauen Flüssigkeit erhielt ich im Wesentlichen immer dieselben Resultate, und diese scheinen mir nur durch die Annahme erklärlich, dass die salpetrige Säure, als welche ich die indigblaue Flüssigkeit betrachte, sich bei der Destillation zersetzt, indem Stickstoffoxydgas entweicht und salpetrige Salpetersäure sich bildet; die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zur Salpetersäure ruft diese Zersetzung hervor, eine gewisse Menge der gebildeten Doppelsäure scheint ihr jedoch wiederum ein Ziel zu setzen, denn beim

Kochen einer Flüssigkeit, deren Kochpunct + 15° und darüber betrug, bemerkte ich keine Gasentwickelung mehr.

Man könnte nun zwar dieser Erklärungsart eine andere entgegensetzen, indem man, wie schon Gay-Lussac und Dulong vermuthungsweise gemeint haben, die blaue oder grüne Flüssigkeit als eine mechanische Auflösung von mehr oder weniger Stickstoffoxydgas in der salpetrigen Salpetersäure betrachtet; allein wenn es schon unerklärlich und mit unseren Erfahrungen unvereinbar wäre, dass eine gelbe Flüssigkeit, durch eine mechanische Absorption eines farblosen Gases und ohne dabei eine chemische Veränderung zu erleiden, in eine blaue Flüssigkeit umgewandelt werde, so lässt sich diese Ansicht auch noch durch die über die Einwirkung von Stickstoffoxydgas auf Salpetersäure zu machenden Versuche hinreichend widerlegen. Lässt man nämlich durch Salpetersäure, welche etwas schwächer als das zweite Hydrat ist, Stickstoffoxydgas, welches vorher durch Wasser von anhängender salpetriger Säure gewaschen ist, hindurchstreichen, so erhält man, wie man auch schon früher beobachtet hat, eine rein blaue Flüssigkeit, welche in jeder Beziehung derjenigen ähnlich ist, die man durch Vermischen der rauchenden Salpetersäure mit Wasser darstellen kann. Unterwirft man nun diese blaue Flüssigkeit der Destillation, so erhält man in der sehr kalt zu haltenden Vorlage jederzeit eine, wenn auch geringe Menge einer tiefblauen Flüssigkeit, die sich in jeder Beziehung wie die auf oben angegebenem Wege dargestellte verhält. Es findet also durch das Stickstoffoxydgas eine chemische Veränderung der Salpetersäure statt, und es verbinden sich diese beiden Körper chemisch zu salpetriger Säure, welche, wenn viel Wasser gegenwärtig ist, sich mechanisch mit blauer Farbe in der Salpetersäure auflöst und daraus durch Destillation gewonnen werden kann, bei Gegenwart von weniger Wasser hingegen mit der Salpetersäure eine chemische salzartige Verbindung von gelber Farbe eingeht, welche die Salpetersäure gelb färbt.

Die Resultate meiner Versuche lassen sich nun in folgende wesentliche Puncte zusammenfassen:

1) Die salpetrige Salpetersäure wird durch Wasser so zersetzt, dass sich wasserhaltige Salpetersäure (das zweite Hydrat, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ + 5 Aq.) und wasserfreie salpetrige Säure bildet. Ge-

hieht die Zersetzung bei einer Temperatur von — 20° C., so
heidet sich die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit
, und es erfolgt keine Entwickelung von Stickstoffoxydgas;
i einer höheren Temperatur hingegen findet eine Gasentwik-
elung statt, welche theils von unzersetzt sich verflüchtigender
lpetriger Säure und theils von einer Zersetzung derselben in
alpetersäure und Stickstoffoxydgas hervorgebracht wird.

2) Da die bei der Zersetzung der salpetrigen Salpetersäure
urch Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur stattfindende
asentwickelung nur eine secundäre, durch die Eigenschaften
r salpetrigen Säure bedingte Erscheinung ist, so kann sie
inen Grund mehr abgeben, die fragliche Verbindung als ein
lpetersaures Stickstoffoxyd zu betrachten; ihr Zerfallen in sal-
trige Säure und wasserhaltige Salpetersäure durch Wasser
weist vielmehr entscheidend, dass man sie als eine wasser-
eie salpetersaure salpetrige Säure anzusehen hat, als einen
lzartigen Körper also, aus welchem die Basis, die salpetrige
iure, durch eine stärkere, das Wasser, ganz einfach abge-
hieden wird. Das Verhalten der salpetrigen Salpetersäure
gen Basen, mit welchen sie ein Gemenge von salpetersauren
d salpetrigsauren Salzen liefert, enthält einen weiteren Be-
eis zu Gunsten dieser letzteren Ansicht, und man muss daher,
r Bezeichnungsweise der Salze gemäss, den Namen salpetrige
alpetersäure in *salpetersaure salpetrige Säure* umändern.

3) Die salpetrige Säure ist in ihrem reinen Zustande eine
gemein flüchtige Flüssigkeit von tief indigblauer Farbe, sie
t jedoch ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen sehr schwer rein
rzustellen. In grösstmöglichster Reinheit erhält man sie durch
ersetzung ihres salpetersauren Salzes mittelst Wasser und Auf-
ngen der ersten Quantitäten der bei gelinder Destillation über-
henden Flüssigkeit. Die so erhaltene salpetrige Säure kocht
hon unter 0°, vielleicht sogar unter — 10° C., schon bei ihrem
ochpuncte aber fängt sie an, sich zu zersetzen; ihre Neigung,
t der Salpetersäure eine salzartige Verbindung einzugehen,
ft diese Zersetzung hervor, bei welcher Stickstoffoxyd gas-
rmig entweicht, während salpetersaure salpetrige Säure in
r Flüssigkeit zurückbleibt. Zu den Eigenschaften der sal-
trigen Säure gehört noch die, in Wasser von 0° in nicht

unbedeutender Menge ohne Zersetzung auflöslich zu sein; diese Auflösung besitzt eine schwach bläuliche Farbe und entwickelt bei der geringsten Erwärmung in reichlicher Menge Stickstoffoxydgas.

Ich habe nun noch einige Bemerkungen hinzuzufügen, welche sich mir beim Nachlesen desjenigen, was bisher über die salpetrige Säure sowohl als auch über ihre Verbindung mit Salpetersäure geschrieben worden ist, aufgedrängt haben. Es ist in der Lehre von diesen beiden Körpern dadurch einige Verwirrung entstanden, dass man den Namen salpetrige Säure zur Bezeichnung bald des einen bald des andern gebraucht hat. Daher kommt es, dass man in den Lehrbüchern angeführt findet, die salpetrige Säure könne nicht direct mit Basen verbunden werden, während doch Gay-Lussac schon 1809 gelehrt hat (*Gilb. Ann.* 36, p. 40), dass, wenn man Sauerstoffgas mit Salpetergas im Ueberschusse über Wasser mengt, von diesem eine Verbindung absorbirt wird, welche aus 100 Maass Sauerstoff auf 300 M. Salpetergas bestehe, und mit Kali gesättigt salpetrigsaures Kali gebe, aus welchem Säuren sehr viel rothe Dämpfe austrieben. Allerdings sagt Gay-Lussac in einer späteren Abhandlung (1816. *Gilb. Ann.* 58, p. 50), dass der salpetrigsaure Dampf sich in Berührung mit Alkalien und Wasser zersetze, allein dann meint er die salpetersaure salpetrige Säure, die er auch durch Angabe ihrer Zusammensetzung nach dem Volumen genauer bezeichnet. Dulong sagt ebenfalls 1816 (*Gilb. Ann.* 58, p. 65), dass wasserfreie salpetrige Säure (so nennt er die salpetersaure salpetrige Säure), die man mit einer starken Kaliauflösung in Verbindung bringt, sich unter Entbindung von Salpetergas zersetzt, und dass sich dabei salpetersaures und salpetrigsaures Kali bildet; es sind daher die Versuche, welche ich vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift über die Bildung salpetrigsaurer Salze auf directem Wege mitgetheilt habe, in ihren wesentlichen Puncten schon längst angestellt gewesen, aber entweder nicht gehörig beachtet, oder aus dem oben angegebenen Grunde falsch gedeutet worden.

Was nun die bisherigen Darstellungsweisen der salpetrigen Säure betrifft, so ergiebt sich aus Vorstehendem von selbst, dass man durch sie kein reines Product erhalten hat, da bei keiner derselben ein rein blaues Präparat erhalten wurde. Die von

Dulong durch starkes Erkälten eines Gemenges von 4 Maass Salpetergas auf ein Maass Sauerstoffgas erhaltene grüne Flüssigkeit enthielt nach seinen eigenen Beobachtungen viel von der gelben Doppelverbindung, und deshalb bin ich geneigt zu glauben, dass auch die von Liebig neuerdings angegebene Methode mangelhaft ist, denn auch dieser Chemiker beschreibt die salpetrige Säure als eine grüne Flüssigkeit. Um alle Zweifel hierüber zu lösen, hätte ich allerdings meine Versuche noch weiter ausdehnen und namentlich die Zusammensetzung der von mir als reine salpetrige Säure betrachteten indigblauen Flüssigkeit bestimmen müssen; allein meine grosse Empfindlichkeit für die nicht zu vermeidenden salpetrigsauren Dämpfe erlaubte mir keine weitere Fortsetzung dieser Arbeit.

Bei Gelegenheit der Darstellung der salpetersauren salpetrigen Säure zu den vorstehenden Versuchen habe ich noch die Erfahrung gemacht, dass die Temperatur, bei welcher diese Verbindung erstarrt, falsch angegeben ist. Nach Berzelius's Lehrbuch liegt sie bei — 40° C. ungefähr, in der That aber ist nur eine Temperatur von 1,35° C. nöthig, damit die salpetrige Salpetersäure feste Form annehme; es ist aber dazu eine vollkommene Abwesenheit von überschüssiger Salpetersäure erforderlich. Diese erreicht man durch Umdestilliren, wobei man jederzeit die salpetersaure salpetrige Säure bei Anwendung einer bis — 20° erkälteten Vorlage in fester Form erhält. Beim Aufthauen findet man dann für den Gefrierpunct 13,5° C.; versucht man jedoch die aufgethaute Flüssigkeit wieder zum Festwerden zu bringen, so gelingt diess gewöhnlich erst unter — 30° C., weil fast immer schon etwas freie Salpetersäure mit übergegangen ist, durch welche eine Trübung in der Flüssigkeit beim starken Abkühlen hervorgebracht wird. Es ist demnach, eben so wie sich salpetersaure salpetrige Säure in Salpetersäure auflöst, auch Salpetersäure in der Doppelsäure etwas auflöslich.

IV.

Bemerkungen über die Krystallisation des Platins, nebst Modificationen in der Bearbeitung dieses Metalles.

Von

JACQUELAIN.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Juni 1840. p. 213.*)

Die Bereitung des Platinmohrs durch Kalium-Platinchlorid und die Umwandlung dieses unfühlbaren Pulvers in krystallisirtes Platin sind zwei einander so nahe kommende Operationen, dass ich noch anstehe, die zweite Erscheinung für eine in der Wissenschaft neue Thatsache zu halten.

Da jedoch die zu verschiedenen Zeitpuncten von Vauquelin und Wollaston angegebene Behandlung des Platinerzes noch eine Operation ist, deren Erfolg von einer Menge von Vorsichtsmaassregeln abhängt, so kann es sein, dass die genaue Beobachtung der von diesen beiden Chemikern gegebenen Rathschläge die Ursache unserer Unbekanntschaft mit der künstlichen Krystallisation des Platins war.

Wenn man Kalium-Platinchlorid erhitzt, ohne es zu schmelzen, so zersetzt sich eine gewisse Menge Platinchlorür, und man erhält alsdann ein Gemenge von Chlorkalium, Kalium-Platinchlorid und Platinmohr. Durch Waschen mit siedendem destillirtem Wasser wird dieses letztere Product völlig abgeschieden. Wenn man aber, statt bei dieser unvollkommenen Reaction stehen zu bleiben, die Temperatur bis zum Schmelzen des Chlorkaliums steigert und die Wirkung der Hitze ungefähr eine Stunde fortsetzt, so wandelt sich der ganze Platinmohr in sehr glänzende Platinblättchen um.

Untersucht man mit Sorgfalt den Gang dieser Erscheinung, so bemerkt man sogleich, dass Ströme, welche in der geschmolzenen Masse entstehen, die ausserordentlich kleinen Krystalle des Platinmohres in unaufhörliche Bewegung setzen; in Folge dieser beständigen Bewegung begegnen sich die glänzenden Oberflächen, stossen an einander und es erfolgt ein Zusammenschweissen der Theilchen, ein Anhaften, ähnlich dem, welches wir in der Kälte durch genaues Aufeinanderlegen zweier Hälften einer frisch zerschnittenen Bleikugel erzeugen.

So lange das Chlorkalium sich nicht ganz verflüchtigt hat, bleiben immer einige Metallstückchen in der geschmolzenen Masse

zerstreut zurück. Endlich sieht man während der ganzen Dauer der Verdampfung des Chlorkaliums auf der Oberfläche des Bades, nachher an den Wänden des Tiegels, ein Platinnetz sich bilden, welches aus kleinen, über einander liegenden Blättern besteht, deren Dimensionen sehr merklich mit der dem Versuche gewidmeten Zeit zunehmen.

Man könnte diess einen Platinschaum nennen. Dieses Pulver von krystallinischem Aussehen und der Schaum selbst lassen sich durch blosses Waschen mit siedendem destillirtem Wasser reinigen. Uebrigens ist bei diesem Versuche zu bemerken, dass das Chlorkalium immer unzersetztes Platinchlorür zurückhält, wenn man es auch lange bis zum Rothglühen erhitzt hat. Ich will bald das Mittel angeben, um diese Schwierigkeit zu vermeiden. Nachdem man dieses erste Resultat erhalten hat, kann man, indem man das Verfahren etwas modificirt, daraus ein Mittel zur Fabrication des Platins herleiten.

Die Bearbeitung dieses Metalles im Grossen hat ohne Zweifel grosse Verbesserungen erfahren, seitdem Wollaston die wichtigsten Geheimnisse dieser Fabrication veröffentlicht hat. Aber diese Vervollkommnungen sind natürlich das ausschliessliche Eigenthum der Personen geworden, welche sich mit diesem Industriezweige beschäftigen. Ich kann daher hier nur nach dem sprechen, was allen Chemikern bekannt ist. Angenommen, dass meine der Oeffentlichkeit überlieferten Beobachtungen seit langer Zeit von den Platinfabricanten gemacht worden wären, so habe ich dessenungeachtet eine Pflicht erfüllt, nämlich die, dass ich durch die Bekanntmachung von Erscheinungen, aus denen man vielleicht ein Geheimniss macht, Vervollkommnungen veranlasse.

Man wird sich der Vorsichtsmaassregeln erinnern, die man treffen muss, um die Bereitung des Platins glücklich zu bewirken, wobei man vom Platinsalmiak ausgeht.

Das Platinsalz muss völlig zersetzt und dem Schwamme eine Zerreiblichkeit erhalten werden, welche gestattet, ihn zu einem ziemlich feinen Pulver durch blosses Zerreiben unter Wasser mit den Fingern zu verwandeln. Hierauf scheidet man die feinsten Theile von denen ab, welche hart und grob sind, durch öfteres Waschen und Decantiren. Die letzteren werden nachher mit Königswasser behandelt. Endlich erfolgt das Zerreiben

zu einem feinen Brei. Diese Operation ist sehr mühsam. Es ist nicht nöthig, im Grossen zubereiteten Platinschwamm gesehen zu haben, um sich von der Unmöglichkeit zu überzeugen, den ganzen Platinsalmiak zu zersetzen, ohne dass die Theile in Berührung mit den Wänden des Gefässes einen beträchtlichen Zusammenhang annehmen. Will man dagegen diesem Nachtheil ausweichen, so erhält man einen mit unzersetztem Platinsalmiak immer verunreinigten Platinschwamm. Ueberdiess nöthigen die physikalischen Eigenschaften des gewöhnlichen Platinschwammes, bei dem Waschen dieser Substanz sehr langsam zu verfahren.

Das aufzulösende kleine Problem besteht daher darin, dass man ein Platinsalz bildet, welches nach dem Glühen eine einzige feinkörnige Masse zurücklässt (Bedingung der Hämmerbarkeit), welche porös genug ist, um sich schnell waschen zu lassen, immer von Chlorplatin frei ist und biegsam genug, um sich im trocknen Zustande in passenden Gefässen zusammenpressen zu lassen.

Dieses Gefäss, nehme ich an, ist ein Cylinder von polirtem Metall, von beliebigem Durchmesser, vermittelst eines dicken Holzklotzes, der ihm als Fuss dient, am Boden befestigt. Wenn das ganz trockne und geglühte Platin in den warmen Cylinder gebracht worden ist, würde man es anfangs durch geringe Schläge zum ersten Male zusammenpressen und allmählig die Kraft eines Rammblockes anwenden, welcher auf einen gleichmässig polirten und leicht in dem Cylinder gleitenden Stempel fällt. Nach Beendigung dieser Operation würde man das Platin bis zum Rothglühen erhitzen, nachher von Neuem in den metallenen Cylinder bringen und das Zusammenpressen so lange fortsetzen, bis die Masse im Stande wäre, das Hämmern in allen Richtungen zu ertragen.

Es darf nicht wundern, dass ich das Zusammenpressen des Platins im trocknen Zustande vorziehe, wenn man sich an den schönen Versuch von Wollaston erinnert, welcher darin besteht, dass man einen Platindraht schräg in zwei Theile zerschneidet, die beiden Theile einander nähert und sie nachher auf eine dauerhafte Weise schnell mit dem Löthrohre zusammenlöthet. Wenn diese Operation gelingen soll, muss man vermeiden, dass sich auf den frisch geschnittenen Oberflächen die geringsten Spuren von Feuchtigkeit oder von einem andern

Körper absetzen, weil sonst die Schweissung nicht beginnen würde. Aus diesem Grunde rathe ich, das Platin immer trocken und in heissen Gefässen zu bearbeiten.

Es ist ausserdem bekannt, wie schwierig es ist, alle Feuchtigkeit aus dem Platincylinder zu vertreiben, selbst wenn er mit der grössten Sorgfalt auf nassem Wege zusammengepresst worden ist. Diess ergiebt sich unter andern daraus, dass, wenn man auf diese Weise zubereitetes Platin geschmiedet hat, es sodann in mehrere Stücke zerschneidet und deren Gewicht bestimmt, man einen merklichen Verlust findet, nachdem sie bis zum Rothglühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen worden sind.

Ich gebe durch diese Beschreibung die Idee von einer Operation, welche im Grossen angestellt werden sollte, so wie ich sie im Laboratorium ausgeführt habe, vermittelst eines Ambosses, eines Hammers und eines messingenen Cylinders.

Die Mengen, mit denen mir die Bereitung des Platinsalzes am besten gelang, sind 25 Theile Chlorkalium und 36 Theile Salmiak auf 100 Theile Platin, das wie gewöhnlich in saures Chlorür verwandelt wurde.

Nach dem völligen Trocknen des dreifachen Chlorürs, wird es in kleinen Portionen in einem Platingefässe zersetzt, indem man über die Schicht des vorher reducirten Salzes neue Substanz zusetzt und zuletzt 15 bis 20 Minuten lang Feuer giebt. Man nimmt nachher die schwammige Masse heraus, wäscht mit durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser, um Spuren von Eisenoxyd zu entfernen, welches der Salmiak zurückliess, und zuletzt mit destillirtem Wasser, bis zur gänzlichen Entfernung des Chlorkaliums. Jetzt erhitzt man das auf diese Weise gewaschene Platin bis zum Rothglühen, presst es sogleich zusammen und hämmert es, wie ich es weiter oben angegeben habe.

(Ein Exemplar der der Academie vorgelegten Proben von Platin, welches nach vorstehendem Verfahren bereitet war, zeigt in seinem Innern eine dreiseitige Fläche, woraus der Verfasser schliesst, dass das Platin, wie das Gold, in Octaëdern krystallisirt.)

Zum Schlusse füge ich als Zusatz Betrachtungen bei, welche mir bei der Ausübung dieser Versuche an die Hand gegeben

wurden. Es sei mir gestattet, einige Aehnlichkeiten zwischen der künstlichen Krystallisation des Platins und der gewöhnlichen Lagerung dieses Metalles aufzustellen.

In einer im Jahre 1826 im XXXII. Bande der *Annales de Chimie S. 205* bekannt gemachten Abhandlung äussert Herr von Humboldt, dass bis jetzt das Platin und die anderen Metalle, welche fast immer mit ihm verbunden sind, nur im aufgeschwemmten Gebirge gefunden worden wären. Ausserdem zeigt uns dieser Gelehrte, dass nahe bei Quilichao und Allegria in dem Curato de Quina major es ihm aufgefallen wäre, Blöcke von Diorit im goldhaltigen Gebirge vorkommen zu sehen. Diese Beobachtungen veranlassten Steffens, zu glauben, dass das Platin ursprünglich im Diorit vorkomme. Endlich führen Fuss und Somoinoff, in ihrer Beschreibung des platinführenden Terrains des Urals, gleichfalls den Diorit unter den Gebirgsarten an, zwischen welchen sich Platin- und Goldkörner finden.

Bis damals wurden diese Annahmen als unbestimmte Bemerkungen angenommen. Aber Boussingault hat durch seine geognostische Entdeckung die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf das Dasein eines goldführenden platinhaltigen Ganges zu Santa Rosa in Columbien gelenkt, welcher den Diorit von Santa Rosa durchsetzt.

Wenn man jetzt den Ursprung der Augitgesteine und der Hornblendegesteine, die Natur der Mineralsubstanzen, mit denen das Platin darin vorkommt, und die leichte Zersetzung der Chlorüre aller der Metalle, welche fast immer das Platin begleiten, gegen einander hält, so sieht man, dass diese Betrachtungen bis zu einem gewissen Puncte von der Anwesenheit dieser Metalle in den Gängen Rechenschaft geben können. Nimmt man an, dass die elastischen Kräfte im Innern der Erde mehr als hinreichen, um diese Metalle im reducirten Zustande mit sich fortzureissen und sie in den Spalten der sie umgebenden Felsen abzusetzen, so sind das Ideen, die sehr eng damit verbunden sind, wie es mir nach den Erklärungen scheint, welche Gay-Lussac über die Bildung des Eisenglanzes in den Laven und Höhlen der Vulcane gegeben hat.

Daher möchte die Reduction der Chlorüre des Platins und anderer seltener Metalle durch das Zusammenwirken einer hohen Temperatur und des Salmiakdampfes eine Erscheinung sein,

welche sich jetzt erklären lässt, eben so gut, wie die Bildung des Eisenglanzes in gewissen Fällen durch eine doppelte Wahlverwandtschaft zwischen dem Chloreisen und dem Wasserdampfe.

Was die Anwendung des überreichten Productes betrifft, so glaube ich, wenn ich nicht irre, dass, wenn man das dreifache Chlorür in passenden Gefässen reducirt, man sich leicht durch dieses Verfahren metallische Filter zu den Säuren verschaffen kann, welche mehr Widerstand leisten als der Platinschwamm und sich nicht so leicht verstopfen. In dieser Gestalt hat das zertheilte Platin durchaus nicht die Eigenschaft verloren, die chemischen Reactionen zu befördern, welche man mit dem gewöhnlichen Platinschwamme ausführt.

V.

Ueber die Elementarzusammensetzung einiger Anthracite.

Von

JACQUELAIN.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Juni 1840. S. 200.*)

Unter allen mineralischen Brennmaterialien, welche zu verschiedenen Zeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt haben, zeigt sich die Steinkohle sowohl wegen ihrer reichlichen Verbreitung als wegen ihrer leichten und mannigfaltigen Anwendung als die einzige Art von Brennmaterial, über dessen Zusammensetzung wir jetzt gewisse Kenntnisse besitzen. Man kann über diese Substanzen als ausgezeichnete Arbeiten die von Karsten und besonders die von Regnault anführen.

Der Anthracit dagegen scheint als ein schwieriger zu behandelndes Brennmaterial bei allen diesen Untersuchungen vernachlässigt worden zu sein, die geringe Anzahl von Analysen desselben giebt uns zum Wenigsten einzig und allein die Menge des Kohlenstoffes, der Asche und der durch den Gewichtsunterschied bestimmten flüchtigen Substanzen an.

Niemand wird die zahlreichen Dienste bestreiten, die wir der grossen Anzahl angestellter und vergleichend sogar auf unreine Verbindungen angewandter Analysen schuldig sind. Gewiss muss man nach diesem Ziele streben; ich bin aber weit

entfernt, die Meinung der Chemiker zu theilen, welche bei den Versuchen mit diesen Substanzen durch das Feuer oder andere Agentien nicht die Möglichkeit sehen, einige Kenntnisse von ihrer innern Natur sich zu verschaffen. Ich glaube im Gegentheil, dass man sich dieser beiden Methoden bedienen muss. In dieser Hinsicht habe ich die Untersuchung einiger Anthracite unternommen, deren Resultate ich angeben will. Folgendes war das angewandte Verfahren:

Der Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff sind mit aller möglichen Sorgfalt nach dem Verfahren der organischen Analyse bestimmt worden.

Die Menge der Asche wurde durch langsame Einäscherung in einem Muffelofen erhalten.

Der aus den Schwefelkiesen herrührende Schwefelgehalt wurde durch Behandeln des zum feinsten Pulver zerriebenen Minerals mit Königswasser entdeckt.

Um endlich die Natur der flüchtigen Producte zu erkennen, welche der Anthracit bei einer höhern Temperatur abgiebt, wurden 60 Grammen Substanz in kleinen Stücken, die von Pulver befreit waren, in eine an dem einen Ende verschlossene Porcellanröhre gebracht. Das andre Ende stand durch eine Sicherheitsröhre mit einer Waschflasche in Verbindung, welche Alkohol enthielt und auf der sich eine Gasröhre befand. Der Cylinder wurde horizontal vor ein Gebläse gelegt und das Feuer so lange fortgesetzt, bis sich kein Gas mehr bildete. Letzteres wurde in einzelnen Portionen aufgefangen und die einzelnen Producte nach einander über Wasser analysirt. Zuletzt mengte ich die einzelnen Gasportionen und analysirte das Ganze über Wasser und Quecksilber, um zu sehen, ob das Mittel übereinstimmte.

Die Wirkung des feuchten Chlores auf alle diese Gase und die eudiometrische Analyse zeigten mir, dass ich aus jedem Anthracit Wasserstoff, gemengt mit einer sehr geringen Menge von Kohlenwasserstoff, erhalten hatte, welcher sich in einen festen Chlorkohlenstoff umwandeln konnte. Man kann sich bald überzeugen, dass die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes dem Zustand der Verdichtung der Methylens entspricht.

Endlich wurde das Mittel jedes ganz trocknen Gasgemenges mit geschmolzenem Kalium behandelt, und es erfolgte da-

durch immer eine dem Volumen des in dem Gemenge angenommenen freien Wasserstoffes gleiche Absorption.

Anthracit von Swansea. Dichtigkeit = 1,27.

Physikalische Eigenschaften. Von einem glänzenden Schwarz, sehr dicht, von blätterigem Gefüge, unebenem Bruche in perpendiculärer Richtung auf die Lage der Blätter, gleichartig in allen Exemplaren, leicht zu zerbrechen, schwer zu pulvern. Sein Pulver schwärzt die Finger nicht. Dieses Brennmaterial brennt ohne zu zerfallen und ohne Flamme.

Analyse des fractionirten Gases.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Summe.
Angewandtes Gas	100	100	100	100	100	100	100	100	800.
Angewandter Sauerstoff	100	100	100	100	100	100	100	100	800.
Rückstand nach dem Detoniren u. nach der Wirkung des Kali's	28	23	28	38	42	43	49	50	301.

	Berechnetes Mittel d. partiellen Analysen.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Wasser.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Quecksilber.
Angewandtes Gas	100	100	100.
Angewandter Sauerstoff	100	100	100.
Rückstand nach dem Detoniren	—	—	49.
Rückstand nach der Wirkung des Kali's	37,62	39	37.

Nun sehen wir aber, dass 12 Volumina Kohlensäure davon darstellen 12 Sauerstoff.

Andrerseits hat man als Rückstand 37 Sauerstoff.

Daher ist der verzehrte Sauerstoff gleich 51.

Diess entspricht 102 Wasserstoff.

Daher bestand das analysirte Gas aus 88 Wasserstoff und ungefähr 12 eines Doppeltkohlenwasserstoffes. Wenigstens ist diess ein Schluss, auf den mich die Wirkung des geschmolzenen Kaliums auf 100 Theile desselben Gemenges geleitet hat, weil mir nach der Absorption des Wasserstoffes zwölf Theile des bereits erwähnten Doppeltkohlenwasserstoffes zurückgeblieben sind.

Ehe ich diese Art von Gegenbeweis vornahm, überzeugte ich mich durch synthetische Versuche, dass das geschmolzene Kalium keine Wirkung auf das Sumpfgas, das ölbildende Gas und das Oelgas hat. Ich bemerkte, dass Wasserstoffgas, in bekannten Verhältnissen mit jedem dieser Gase gemengt, völlig verschwand und den Theil des Kohlenwasserstoffes unversehrt liess, womit es zusammengebracht worden war.

Alle mit der Analyse der Gase vertrauten Chemiker werden, glaube ich, zugeben, dass die Anwendung dieser von Gay-Lussac und Thénard so richtig beobachteten und fast in Vergessenheit gerathenen Eigenschaft ein schnelles und zuverlässiges Mittel abgiebt, den Wasserstoff eines Gemenges von Kohlenwasserstoffgas und Sumpfgas abzuscheiden. In dieser Beziehung ist daher ein Schritt zur Auflösung eines Problemes gethan worden, dessen Auflösung einer grossen Anzahl von Analytikern nicht gelungen war.

Nach vorgenommener Correction gaben 100 Gr. Anthracit 24 Litre dieses Gasgemenges bei 0° und 0,76 M., d. h. dem Gewichte nach 2,14 Gr. Wasserstoff.

Elementaranalyse.		Technische Analyse.
Asche	1,72	1,72 } Coaks 91,52
Kohlenstoff	90,58	89,90 }
Wasserstoff	3,60	24 Litre Gas bei 0° u. 0,76 Mm.
Stickstoff	0,29	33,3 reducirtes Blei
Sauerstoff	3,81	Spuren von Schwefel.
	100,00	

Anthracit von Sablé (im Departement de la Sarthe).
Dichtigkeit = 1,75.

Physikalische Eigenschaften. Besitzt einen starken Glanz, zuweilen glanzlos und schwach irisirend, sein Bruch muschelig, leicht zu pulvern. Sein Pulver schwärzt die Finger nicht. Dieses Brennmaterial brennt ohne zu zerfallen und ohne Flamme.

Analyse des fractionirten gasförmigen Productes.

	I.	II.	III.	IV.	Summe.
Angewandtes Gas	100	100	100	100	400.
Angewandter Sauerstoff	100	100	100	100	400.
Rückstand nach dem Detoniren und nach der Wirkung des Kali's	19	39	48	52	158.

	Berechnetes Mittel der partiellen Analysen.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Wasser.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Quecksilber.
Angewandtes Gas	100	100	100.
Angewandter Sauerstoff	100	100	100.
Rückstand nach dem Detoniren	—	—	48.
Rückstand nach dem Kali	39,5	39	38.

Aber 10 Vol. Kohlensäure stellen dar 10 Sauerstoff.
Andrerseits hat man als Rückstand 38 Sauerstoff.
Ferner . . . . 52 verzehrter Sauerstoff.
und . . . . 104 entsprechender Wasserstoff.
Summe 204.

Nach der Wirkung des Chlors und Kaliums kann man schliessen, dass man es mit einem Gemenge von 90 Wasserstoff und 10 Kohlenwasserstoff zu thun hatte.

Daher gaben 100 Grammen Anthracit 19,66 Litre Gas bei 0° und 0,76 Mm., d. h. 1,75 Gr. Wasserstoff.

Elementaranalyse.		Technische Analyse.	
Eisenhaltige Asche	6,90	6,90	89,33 Coaks
Kohlenstoff	87,22	82,43	
Wasserstoff	2,49	19,66 Litre nicht leuchtendes Gas	
Stickstoff	2,31	30,87 reducirtes Blei	
Sauerstoff	1,08	geringe Menge Schwefel.	
	100,00.		

Anthracit von Vizille (Isère). Dichtigkeit = 1,73.

Physikalische Eigenschaften. Blätteriges Gefüge, unebener Bruch; alle Bruchflächen sind sehr glatt, spiegelnd und selten irisirend. Das Pulvern dieses Anthracites ist wegen seiner Härte schwierig, sein Staub schwärzt nicht die Finger. Er zerbröckelt sich beim Brennen, ohne Flamme zu geben.

Analyse des fractionirten gasförmigen Productes.

	I.	II.	III.	Summe.
Angewandtes Gas . . .	100	100	100	300.
Angewandter Sauerstoff .	100	100	100	300.
Rückstand nach dem Detoniren und der Wirkung des Kali's	49	47	50	146.

	Berechnetes Mittel der partiellen Analysen.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Wasser.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Quecksilber.
Angewandtes Gas	100	100	100.
Angewandter Sauerstoff	100	100	100.
Rückstand nach dem Detoniren	—	—	50.
Rückstand nach dem Kali	48,66	49	49.

1 Vol. Kohlensäure stellt dar	1 Sauerstoff.
Hierzu der Rückstand	49 Sauerstoff.
Ferner	50 verzehrter Sauerstoff
und	100 entsprechender Wasserstoff.
Summe	200.

Da diese Resultate durch die Wirkung des Chlors und des Kaliums auf die Gase bestätigt wurden, so muss man annehmen, dass das gesammelte Gas nur ein Gemenge von 99 Theilen Wasserstoff und 1 Kohlenwasserstoff war.

Daher gaben 100 Gr. Anthracit 7,92 Litre Gas bei 0° und 0,76 Mm., d. h. dem Gewichte nach 0,61 Gr. Wasserstoff.

Elementaranalyse.		Technische Analyse.	
Asche	1,90	1,90	88,33 Coaks
Kohlenstoff	94,09	86,43	
Wasserstoff	1,85	6,92	Litre nicht leuchtendes Gas
Stickstoff	2,85		
Sauerstoff	0,00	31,8	reducirtes Blei
	100,69.	0,00	Schwefel in merklicher Menge.

Anthracit von Isère, bestimmt von Regnault.

Dichtigkeit = 1,65.

Physikalische Eigenschaften. Blätteriges Gefüge, unebener Bruch, die Bruchflächen sind glänzend und glatt. Die Verbrennung erfolgt schwer, ohne Flamme und ohne Zerbröckeln der Substanz.

Analyse des fractionirten gasförmigen Productes.

	I.	II.	III.	IV. Es war Luft zugetreten.	Summe.
Angewandtes Gas	100	100	100	100	400.
Angewandter Sauerstoff	100	100	100	100	400.
Rückstand nach dem Detoniren und der Wirkung des Kali's	48	48	50	60	206.

	Berechnetes Mittel d. partiellen Analysen.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Wasser.	Analyse des ganzen Gemenges üb. Quecksilber.
Angewandtes Gas	100	100	100.
Angewandter Sauerstoff	100	100	400.
Rückstand nach dem Detoniren	—	—	58.
Rückstand nach dem Kali	51,5	52	52.

Wiederholung der 6 Vol. Kohlensäure, welche entsprechen	6 Sauerstoff,
von dem Rückstand	52 Sauerstoff,
von	42 verzehrtem Sauerstoff
und von	84 entsprechendem Wasserstoff.
Summe	199,9.

Hieraus geht in Folge des Versuches mit dem Gase durch Chlor und Kalium hervor, dass ein Gemenge von 94 Wasserstoff und 6 Kohlenwasserstoff analysirt worden war.

100 Gr. Anthracit gaben 16,99 Litre Gas bei 0° und 0,76 Mm., d. h. dem Gewichte nach 1,5 Gr. Wasserstoff.

	Elementaranalyse.	Technische Analyse.
Asche	4	4 } 93,33 Coaks
Kohlenstoff	94,0	89,33 }
Wasserstoff	1,49	16,99 Litre nicht leuchtendes Gas
Stickstoff	0,58	32,30 reducirtes Blei
Sauerstoff	0,00	Schwefel, bemerkbare Menge.
	100,00.	

Ehe ich zu den Schlüssen übergehe, will ich einige Worte über den Anthracit von Glamorganshire sagen.

Da die Menge Gas, welche er beim Glühen im verschlossenen Gefäss geben kann, zu 240 Litern für das Kilogr. Brennmaterial angeschlagen wird, so sieht man, dass diese Resultate sich den in den Gasbereitungsanstalten im Grossen erhaltenen nähern, da man darin ungefähr 180, 200 bis 250 Litre Gas auf das Kilogr. Steinkohle erhält. Zwar sind die Eigenschaften des Wasserstoffgases im Leuchtgase von keinem Nutzen, es ist aber auch gewiss, dass man sich durch einen auf dieses bis zum Rothglühen erhitzte Brennmaterial geleiteten Strom von Wasserdampf jetzt zu Swansea ein sehr leuchtendes und geruchloses Gas verschafft. Dieser Anthracit besitzt eine solche Reinheit, dass in den Retorten, worin die Operation vorgenommen wird, durchaus keine kohlige Substanz zurückbleibt, wenn die Operation gehörig geleitet wurde.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass ein Brennmaterial, dessen Masse dieselbe Gleichförmigkeit besässe, eine Entdekkung von hohem Werthe für die Behandlung der Eisenerze und für die Qualität der daraus entstehenden Producte sein müsste.

Wenn, wie ich nicht zweifeln kann, gewisse sehr dichte Anthracite nach dem Schmelzen mehr oder weniger schnell erkaltet sind, so begreift man leicht, dass diese Substanz einen Zustand der Härtung erlangt hat, welcher sich nur mit den Springgläsern vergleichen lässt, und dass der geringste Stoss oder die geringste Temperaturerhöhung das Zerfallen derselben bewirkt. Wirklich geschieht diess mit einer kürzlich an dem linken Ufer der Sarthe von einem Mönch aus Salem entdeck-

ten Art von Anthracit. Schlägt man auf einen der äussersten Puncte des Anthracitlagers, so verwandeln sich sogleich die benachbarten Theile in Pulver. Auch haben ihn die Arbeiter wegen dieser sonderbaren Eigenschaft moussirenden Anthracit genannt. Dagegen sieht man nicht selten Anthracite mit blättrigem Gefüge, die alle Veränderungen der Temperatur ertragen und, ohne dass sie zerfallen, sowohl Gas ausgeben, als auch Luft in ihr Inneres eindringen lassen, während der ganzen Dauer der Verbrennung.

Allgemeine Tabelle über die Elementarzusammensetzung der Anthracite.

	Anthracit von Swansea (England).	Anthracit von Sablé (Sarthe).	Anthracit v. Vizille (Isère).	Anthracit v Isère.
Kohlenstoff	90,58	87,22	94,09	94,00
Wasserstoff	3,60	2,49	1,85	1,49
Stickstoff	0,29	2,31	2,85	0,58
Sauerstoff	3,81	1,08	0,00	0,00
Asche	1,72	6,90	1,90	4,00
	100,00	100,00	100,69	100,07.

Bei einem Blicke auf diese Tabelle sieht man deutlich, dass mehrere Anthracite eine Menge von Kohlenstoff enthalten, wovon die bis jetzt analysirten Brennmaterialien kein Beispiel darbieten.

Man bemerkt zweitens, dass alle diese Exemplare, bei einer sehr hohen Temperatur in verschlossenem Gefässe erhitzt, Wasserstoff in sehr beträchtlicher Menge und in sehr reinem Zustande ausgeben.

Wenn dieses ganz unerwartete Resultat bei allen Anthraciten constant wäre (ich habe die Absicht, es zu bestätigen), so würde sich ein unterscheidender Charakter dieser Classe von Körpern ergeben.

Es ist sehr einleuchtend, dass die Elementaranalyse der Anthracite ohne die Kenntniss dieser letzteren Thatsache mich auf eine Bestätigung der Versuche Regnault's und der daraus gezogenen Folgerungen hätte leiten müssen, nämlich dass, wenn man von dem neuesten angeschwemmten Gebirge herabgeht zu dem Gebirge von tertiärer und secundärer Formation und dem Uebergangs-

gebirge, die Brennmaterialien, welche diesen Formationen angehören, an Kohlenstoff zunehmen, während sie an Wasserstoff und Sauerstoff abnehmen. Ich will es versuchen, von der Erzeugung des Wasserstoffgases eine Erklärung zu geben, indem ich zugleich von den physikalischen Eigenschaften der Brennmaterialien, ihrer geologischen Lage und der Untersuchung, sowohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung, als auch in Bezug auf die Veränderung, die sie bei der Destillation erleiden, ausgehe.

Durch die ausserordentlich genauen analytischen Verfahrungsarten, welche zur Bestimmung des Stickstoffes ausgesonnen wurden, konnten die Chemiker seit sehr wenigen Jahren die Anwesenheit dieser Gasart in allen Pflanzenkörpern darthun, und bei Durchgehung der Versuche von Boussingault und Payen findet man, dass die krautartigen Pflanzen weit mehr Stickstoff als die Hölzer enthalten. Diese Menge beläuft sich bei den ersten im Mittel auf 2, 5 und 3 p. C. Zufolge einiger Analysen von Regnault und Fikentscher beträgt der Stickstoff in dem Torfe 2,27 p. C. und in der Steinkohle 2 p. C. So ist diess bei zwei Anthraciten, welche ich analysirte, der Fall. Oft findet man auch in den meisten dieser letzteren nicht mehr als $\frac{1}{2}$ p. C.

Nun sind aber, wie man zugeben muss, diese Verschiedenheiten sehr gering und folglich unzureichend, um einen Unterschied zwischen der Natur der Pflanzen, welche den grossen Formationen des Brennmaterials als Basis gedient haben, und der der Pflanzen, welche die neueren Ablagerungen bilden, zu machen.

Ich will durchaus keinen Werth auf die Aschenmenge legen, welche diese Kohlen nach dem Einäschern hinterlassen, weil sie von dem Alter der Pflanzen, der Natur des Bodens, wo sie sich vorfinden, und von den erdigen Substanzen, womit sie nach ihrem Absterben durchdrungen wurden, abhängt. Fände eine Identität in der mittleren Zusammensetzung dieser Trümmer der durch die Zeit aufgehäuften Pflanzen statt, so bleibt noch zu untersuchen übrig, welche Ursache ihnen so verschiedene physikalische Zustände verliehen habe.

Zuerst weiss man, dass die Bildung der Anthracite, der Steinkohlen und des bituminösen Holzes ein sehr starker Be-

weis von den Graden der Erweichung und Schmelzung ist, welche diese Brennmaterialien durchlaufen haben. Den Beweis, dass diese Massen von Brennmaterialien sehr hohe Temperaturen haben aushalten müssen, ziehe ich ganz natürlich aus der jetzt allgemein angenommenen geologischen Classification.

Daher ist der Anthracit in dem untern Theile des Uebergangsgebirges reichlich vorhanden. Er macht mehr oder weniger starke Schichten aus, indem er mit dem Sandsteine, dem Jurakalk, den Porphyren und dem Thonschiefer abwechselt. Wenn daher diese Felsen als durch das Feuer entstanden betrachtet werden können, so ist offenbar, dass im Zeitpuncte ihrer Ergiessung die intermediären und secundären Gebirge, durch welche sie gedrungen sind, grosse Veränderungen erleiden mussten.

Aber die Steinkohle beginnt auf dem obern Theile des Uebergangsgebirges, sie nimmt besonders die secundären Gebirge ein und kann sich selbst bis in die tertiären Gebirge erstrecken. Es folgt daraus, dass von dem Anthracit an bis zu den entferntesten Stockwerken der Steinkohle eine Reihe für gewisse Entfernung sehr deutlich unterschiedener Modificationen entstehen muss, welche nothwendig mit der Wirkung der abnehmenden Temperatur zusammenhängen.

Um meine Ansicht noch deutlicher zu machen, will ich den Einfluss der glühenden Felsenmassen auf die Brennmaterialien mit den in unseren Laboratorien durch die Destillation derselben Körper im verschlossenen Gefäss erhaltenen Resultaten vergleichen. Wirklich erhält man gegen die letzte Periode der Zersetzung hin gewöhnlich nur Sumpfgas, gemengt mit Wasserstoff.

Nun aber zeigt das dichte und gleichartige Gefüge gewisser Anthracite eine Schmelzung an. Das fast ganz reine Wasserstoffgas, welches ich erhielt, zeigt eine ganz zu derselben Gattung gehörende Zersetzung an.

In einem nicht sehr vorgerückten Zeitpuncte der Destillation, wo die Temperatur nicht sehr hoch ist, erzeugt ein Theil des Kohlenstoffes mit überschüssigem Wasserstoffe flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe, welche sich verflüchtigen, wenn der Apparat keinem Drucke ausgesetzt wird.

Wenn dieselben Zersetzungen sich im Innern der Stein-

kohlen am öftersten unter dem Einflusse eines starken Druckes erzeugten, so würde sich ein Theil des Brennmaterials in trockne Steinkohle umwandeln, indem er eine gewisse Menge von Kohlenwasserstoffen abgäbe, welche in die oberen Schichten übergingen und innig mit ihnen verbunden blieben, wenn die Temperatur hinreichend ist, um eine beginnende Schmelzung zu bewirken, und nicht hoch genug, um von Neuem flüchtige Substanzen in die Höhe zu treiben. Die trockenen und die fetten Steinkohlen und das bituminöse Holz befinden sich in diesem Falle und geben bei der Destillation Leuchtgase und mit Naphtalin beladenen Theer.

Die eigentlich sogenannten Braunkohlen und der Torf, welche diese hohen Temperaturen nicht zu ertragen hatten, weil man darin zahlreiche Spuren von Organisation findet, unterscheiden sich wesentlich von den vorigen Brennmaterialien dadurch, dass sie bei der Destillation Leuchtgase und von Naphtalin freien Theer geben, welcher aber mit Essigsäure, Paraffin und Eupion beladen ist.

Um diesen Betrachtungen ganz den Charakter der Wahrheit zu geben, bleibt mir noch übrig, sie durch Versuche zu unterstützen, welche zum Zwecke haben, aus den in verschiedenen Tiefen gefundenen Brennmaterialien die bereits erwähnten Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Ich werde diese Frage zu beantworten suchen, sobald ich die nöthigen Materialien gesammelt habe.

VI.
Ueber die Mennige.

Von

A. LEVOL.

(Ann. de Chim. et de Phys. Sept. 1840. p. 108.)

Obgleich die Mennige von mehreren Chemikern untersucht worden, so ist doch die Meinung über die Art, wie man sich ihre wirkliche Constitution vorstellen soll, so wie selbst über ihre Analyse noch getheilt. Da ich Gelegenheit hatte, mehrere Exemplare derselben hinsichtlich ihres Werthes im Handel zu untersuchen, so war ich im Stande, Beobachtungen anzustellen,

welche mich veranlassten, die Arbeit, deren Resultate ich hier gebe, zu unternehmen. Ich thue diess mit einigem Vertrauen, weil mir diese Resultate die fast allgemein angenommene Ansicht zu unterstützen scheinen, nach der man die Mennige nicht als ein von den beiden Bleioxyden PbO und PbO_2 verschiedenes Oxyd, sondern als eine Verbindung dieser beiden Oxyde in einem constanten und bestimmten Verhältnisse betrachtet.

Die wichtigste in wissenschaftlicher Hinsicht angestellte Arbeit über die Mennige ist die von Dumas, aus der hervorgeht, dass dieses künstliche Product immer folgende Zusammensetzung hat: $PbO_2 + 2PbO$, wenn man es gehörig gereinigt oder mit Sauerstoff gesättigt hat. Dieses Verhältniss habe ich auch beständig bei der Analyse von Mennigesorten gefunden, welche unter neuen Umständen und durch zwei verschiedene Verfahrungsarten, die ich angeben will, erhalten wurden.

Die erste besteht darin, dass man in einem Tiegel von Silber oder Platin ein Gemenge von 100 Theilen Bleioxyd, aus geglühtem Bleiweisse, von 25 Theilen chlorsaurem Kali und 200 Theilen Salpeter glüht. Das letztere Salz wurde darum zugesetzt, um dem Gemenge eine grössere Flüssigkeit zu geben, ohne die Menge des chlorsauren Kali's, welches reiner Verlust ist, zu vermehren.

Bei diesem Verfahren ist die Wirkung des Sauerstoffes auf das Bleioxyd so lebhaft, dass es in braunes Oxyd verwandelt wird. Man kann dieses Oxyd auf diese Weise äusserst leicht bereiten. Geht man noch weiter und steigert die Temperatur bis zur Dunkelrothglühhitze, so lässt das Aufblähen nach, die Substanz wird dick und es bildet sich Mennige *). Man braucht

*) Man hört nicht eher auf, die Temperatur zu steigern, bis es anfängt, an einigen Puncten nach den Rändern zu sich zu zersetzen, um die gewisse Ueberzeugung zu haben, dass kein braunes Oxyd mehr darin vorhanden ist. Wenn man das letztere Oxyd bereiten will, so muss man den Tiegel vom Feuer wegnehmen, wenn die Substanz eine gleichmässig schwarze Farbe angenommen hat, was bei den angegebenen Verhältnissen gewöhnlich geschieht, wenn die ganze Masse des Gemenges in völligem Flusse ist. Es ist auf diese Weise leicht, neun Zehntheile von dem gebrauchten Bleioxyde in reines Superoxyd zu verwandeln, wenn man den Rückstand nach gehörigem

nur über dem Rückstande mit Aetzkali oder Aetznatron geschwängertes Wasser sieden zu lassen und gehörig zu waschen, um reine Mennige von der angegebenen Zusammensetzung zu erhalten. Das Product ist sehr zertheilt und besitzt eine schöne rothe, etwas orangene Farbe, wie die der schönsten käuflichen Mennigesorten.

Man kann auch Mennige auf nassem Wege erhalten, wenn man eine oder zwei Stunden lang eine Auflösung von einer alkalischen Bleioxydverbindung über fein gepulvertem Bleisuperoxyd*) kochen lässt. Die Farbe des Bleisuperoxydes wird nach und nach heller, und man erhält endlich ein Pulver von ocherrother Farbe. Diess Pulver ist nichts andres als Mennige, gewöhnlich verunreinigt mit einer geringen Menge von braunem Oxyd, welches der Wirkung des Bleioxydkali's entgangen ist. Man kann es leicht durch Digeriren in der Wärme mit einer Auflösung von Oxalsäure davon befreien, welche das braune Bleioxyd zerstört, ohne die Verbindung anzugreifen, und man entfernt nachher das oxalsaure Bleioxyd durch Aetznatron oder Aetzkali. Das auf diese Weise erhaltene Product hat immer eine dunklere Farbe als das auf trocknem Wege bereitete, wird aber beim Zerreiben mit Wasser weit heller und kommt dem andern ziemlich nahe. Uebrigens hat es genau die Zusammensetzung der ersteren Mennige, und der Unterschied in der Farbe scheint einzig und allein von dem Gefüge herzurühren. Wirklich hat die auf nassem Wege bereitete Mennige einigermaassen ein krystallinisches Aussehen.

Bei meinen Analysen wurde die Mennige vierundzwanzig Stunden unter öfterem Umschütteln mit überschüssiger Salpetersäure von 150° B. digerirt, ohne die Temperatur zu steigern, denn sonst wird ein Theil des Bleisuperoxydes zersetzt und es löst sich selbst eine geringe Menge darin auf, welche die Flüssig-

Waschen mit Salpetersäure behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Bleisuperoxyd ist fast schwarz.

*) Man kann sich des reinen Bleioxydkali's bedienen, aber es ist bequemer, eine Flüssigkeit anzuwenden, die man durch Auflösen von 5 oder 6 Theilen krystallisirten salpetersauren Bleioxydes auf 1 Theil Bleisuperoxyd in Wasser erhält und zu der man genug Aetznatron oder Aetzkali zusetzt, um das Hydrat wieder aufzulösen.

keit violett färbt. Ich brauchte nach dieser Behandlung nur das zurückbleibende Bleisuperoxyd zu wägen, ich beachtete aber sein Gewicht nur, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass es in salpetersaurem Quecksilberoxydul, das auf die Mennige durchaus keine Wirkung äussert, völlig löslich war.

Die Gründe, welche mich bewogen, die Ansicht, nach der die Mennige als eine Verbindung von zwei Oxyden betrachtet wird, als die wahrscheinlichste anzunehmen, sind folgende:

Bei der Annahme, dass die Mennige ein besonderes Oxyd ist, welches zwischen den beiden Oxyden mitten inne liegt, ist das unerklärlich, dass das Bleioxyd beim Glühen mit chlorsaurem Kali leicht in's Superoxyd, nicht aber die Mennige, wie ich mich überzeugt habe, in letzteres Oxyd übergeht.

Durch die Oxalsäure wird das braune Oxyd sogleich in das gelbe Oxyd verwandelt, nicht aber die Mennige, was zugleich ein gutes Mittel zur Reinigung derselben und ein unterscheidendes Merkmal der Mennige ist. Daraus, dass diese, eben so wie das salpetersaure Quecksilberoxydul und die schweflige Säure, das Bleisuperoxyd auf das Oxyd reducirt und keine Wirkung auf die Mennige äussert, kann man ebenfalls schliessen, dass die Mennige eine Verbindung von zwei Oxyden ist, dass aber diese Verbindung auch eine bedeutende Stabilität besitzt.

VII.
Die Natur des Eisenbaumes.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande. 2. Lieferung 1840. p. 183.)

Böttger hat in seinen *Beiträgen zur Physik und Chemie, Frankfurt a. M. 1838. S. 1,* von Neuem die Aufmerksamkeit auf ein von Glauber entdecktes merkwürdiges Product gelenkt, welches sich bildet, wenn man ein Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalz in eine Auflösung von löslichem Glas bringt. In wenigen Augenblicken entstehen aus der Oberfläche des Eisensalzes Auswüchse, welche sich fast senkrecht in der Flüssigkeit erheben, indem sie von Zeit zu Zeit harte Zweige von

parabolischer Gestalt ausschiessen lassen, welche in eine kleine Kugel auslaufen.

In der That ist diess ein merkwürdiges und beachtungswerthes Phänomen. Die Gestalt der kleinen aufsteigenden Massen, so wie ihre Farbe und Härte, wechseln in's Unendliche ab, je nach dem Grade der Concentration der Auflösung des kieselsauren Kali's und der Natur des hineingebrachten Eisensalzes. Eisenchlorür und Eisenchlorid erzeugen weisse und rothe Verzweigungen. Die ersteren färben sich grün, schwarz und endlich roth, durch Absorbiren von Sauerstoff. Das Eisenchlorür und Eisenchlorid erzeugen in Verbindung mit einer verschiedenen Menge von freier Säure verschiedene Eisenbäume. Aber auch andere Salze erzeugen sie, wie z. B. das Kupferchlorid und das krystallisirte schwefelsaure Eisenoxydul, und zwar oft mit einer erstaunlichen Eleganz.

Um die Ursache des Aufsteigens der Substanz in der Flüssigkeit zu entdecken, braucht man nur einige Aufmerksamkeit auf den obern Theil jedes Zweiges zu wenden. Man bemerkt daselbst eine Gasblase, welche, weil sie ein kleineres specifisches Gewicht als die Auflösung hat, in der Flüssigkeit aufsteigt. Diese Blase reisst eine geringe Menge Substanz mit sich fort. Wenn sich das Gas aus der kleinen Masse entwickelt, so steigt die feste Substanz nicht mehr auf, und dieser Zweig ist vollendet.

Hieraus folgt daher, dass man zwei verschiedene Ursachen zu unterscheiden hat, den Ursprung mehrerer Gasblasen, welche das Stück des in das lösliche Glas gebrachten Eisensalzes bedecken, und den Ursprung einer Substanz, welche, indem sie sich von dem Eisensalze trennt und sich in der Auflösung des löslichen Glases verbreitet, sich in Gestalt einer festen Substanz zeigt, mit andern Worten, den Ursprung eines Niederschlages.

Jede sich auf der Oberfläche des Eisensalzstückes zeigende Blase erzeugt einen Zweig. Wenn mehrere Blasen sich vereinigen, oder wenn die Blase gross ist, so ist der Zweig stark, steigt langsam auf, reisst mit sich eine mehr oder weniger beträchtliche Masse von fester Substanz empor und bildet eine hohle Röhre, welche sich in einen halbkugelförmigen Gipfel endigt und noch mit dem Gas angefüllt ist, welches das ganze

Phänomen hervorgebracht hat. Die hohle Röhre bewirkt oft, dass eine neue Menge der Substanz des Eisensalzes durch neue Gasblasen in die Höhe gerissen wird. Indem nun dieselben den Gipfel der hohlen Röhre durchbrechen, steigen sie oft mit grosser Geschwindigkeit auf und erfüllen die ganze Flüssigkeit mit krummen Fäden von fester Substanz, welche in eine noch mit Gas angefüllte hohle Kugel auslaufen.

Aus dieser Beschreibung des Ursprunges des Eisenbaumes geht hervor, dass die merkwürdige Erscheinung nur auf der Bildung eines Niederschlages beruht. Das in das lösliche Glas gebrachte Eisensalz löst sich zum Theil auf und die aufgelöste Substanz wird von mehreren Gasblasen in die Höhe gerissen. Das Eisensalz erzeugt bei dem Zusammentreffen mit dem kieselsauren Kali einen Niederschlag, welcher sich in diesem besondern Falle in Gestalt von Zweigen zeigt. Folgende Versuche beweisen, dass die von mir gegebene Erklärung gegründet ist.

Es wurde lösliches Glas durch Schmelzen von 1 Theile Quarzsand mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und Auflösen in Wasser bereitet. Eine concentrirte Auflösung des Salzes wurde in cylindrische Gläser gebracht und hinzugethan 1) ein Stück Eisenchlorür, welches in einem Tiegel so lange erhitzt worden war, bis sich auf der Oberfläche rothe Puncte zeigten, 2) ein Stück desselben Salzes, das aber auf seiner Oberfläche nicht roth war, 3) ein Stück krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul. Den folgenden Tag wurden die Zweige der gehörig ausgebildeten Eisenbäume weggenommen, jedoch wurde die Basis zurückgelassen, welche noch einen Kern von unverändertem Salze enthielt. No. 2 und 3 wurden in einem Mörser zerrieben und mit Wasser gewaschen. No. 1 wurde in Löschpapier ausgepresst. Nach gehörigem Trocknen wurden dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es entwickelte sich Kohlensäure. Nach dem Abdampfen bis zur Trockne wurden die Rückstände mit Wasser gewaschen, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war, um die Kieselerde abzuscheiden. Das Eisenoxyd wurde durch Ammoniak gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in einem Tiegel geglüht. Es blieb Chlorkalium darin zurück. Durch diese allgemein bekannten Methoden wurde Kieselerde, Eisenoxyd, Kali und Koh-

fühlte ich mich nicht geneigt, Untersuchungen vorzunehmen, welche viel Zeit kosten, während sie sehr wenig Abwechselung darbieten, und die mir überdiess überflüssig geworden zu sein schienen.

Als ich jedoch neulich unter meinen Papieren die damals gemachten Bemerkungen fand, glaubte ich, dass die Bekanntmachung dieser Bruchstücke nicht ganz ohne Interesse sein würde, weil meine Resultate nicht immer mit denen der anderen Schriftsteller völlig übereinstimmten, obgleich ich glaube die Versicherung geben zu können, dass ich mit aller der Sorgfalt zu Werke gegangen bin, welche Untersuchungen dieser Art fordern.

I. *Empfindlichkeit der Stärke, als Reagens auf Jod.*

Als ich eine Reihe von immer verdünnteren Auflösungen von Jodkalium *) bereitete, die schwach mit Königswasser gesäuert waren, erhielt ich folgende Resultate, nachdem ich eine verdünnte Stärkeauflösung zugesetzt hatte:

No.	Menge des Jods.	Farbe der gefällten Stärke.
1	$^1/_{500}$	Schwarz, die Farbe des über dem Niederschlage befindlichen Niederschlages ist braungelb.
2	$^1/_{1000}$	Fast dieselbe Farbe.
3	$^1/_{2000}$	Dieselbe Farbe des Niederschlages; die Flüssigkeit ist nur sehr wenig gefärbt.
4	$^1/_{3000}$	Bläulich-schwarz; die Flüssigkeit ist fast klar.
5—6	$^1/_{4000}$—$^1/_{5000}$	Bläulich-schwarz; die Flüssigkeit ist ganz klar.

*) Die Zusammensetzung des Atoms des Jodkaliums wird durch 126, das Atomgewicht des Jods, und 39,2, Atomgew. des Kaliums ($H_2 = 1$), dargestellt. Wenn man daher 165,2 Theile dieses Salzes in 12600 Theilen destillirten Wassers auflöst, so erhält man eine Auflösung, welche $^1/_{100}$ Jod enthält, die nachher dazu dient, noch verdünntere Auflösungen zu bereiten. Dieses Beispiel reicht hoffentlich hin, um im Allgemeinen die Art kennen zu lernen, wie die Menge der Substanzen in den Auflösungen bestimmt wurde.

No.	Menge des Jods.	Farbe der gefällten Stärke.
7—11	$1/10000$—$1/40000$	Sehr dunkelblau.
8—13	$1/50000$—$1/60000$	Blau, mit einer violetten Nüance.
4—15	$1/80000$—$1/100000$	Die obere Schicht ist violettblau, die untere violett.
16	$1/120000$	Die obere Schicht ist violett, die untere rosenfarbig.
17	$1/150000$	Der ganze Niederschlag ist rosenfarbig, mit einer viol. Nüance.
3—19	$1/200000$—$1/250000$	Gleichfalls rosenfarbig, aber blos der obere Theil besitzt noch eine geringe violette Nüance.
)—22	$1/300000$—$1/400000$	Der ganze Niederschlag ist etwas rosenfarbig.
3—25	$1/450000$—$1/550000$	Die obere Schicht des Niederschlages ist noch etwas rosenfarbig, die untere weiss.

Bis zu No. 19 fand die Reaction sogleich nach dem Zutzen der Stärke statt. Die folgenden Nummern erforderten nen gewissen Zeitraum, so dass die beiden letzten, welche 500000 und $1/550000$ Jod enthielten, erst nach mehreren Stunn eine Veränderung der Farbe zeigten. Ueber dieses Verältniss hinaus erhielt ich keine merkliche Reaction mehr.

II. Reagentien auf Säuren.

A. Auf die Säuren im Allgemeinen.

1) Auf die Schwefelsäure.

Veilchensirup zeigt nicht über $1/250$ Schwefelsäure von 829 spec. Gew. an.

Einfach-kohlensaures Kali zeigt noch ein geringes Aufausen mit $1/250$. Mit wässrigem Fernambukaufguss gefärbtes apier reagirt nicht über $1/10000$.

Mit der wässrigen Tinctur des rothen Kohles gefärbtes Paer röthete sich noch etwas mit $1/15000$.

Campecheholz nahm sogleich eine goldgelbe Farbe mit 0000 an.

Mit der wässrigen Tinctur des Lakmus gefärbtes Papier rht sich sogleich durch $1/20000$ und nach einer Stunde sehr enig roth durch $1/50000$.

Die Schwefelsäure von dem angegebenen spec. Gewichte enthält nach Ure 75,83 p.C. wasserfreie Säure, so dass, wenn man die Zahlen auf diese zurückführt, man ungefähr $\frac{1}{310}$ (zweimal), $\frac{1}{12500}$, $\frac{1}{18750}$ und $\frac{1}{62500}$ (zweimal) erhält.

2) Auf Phosphorsäure.

Das mit der wässrigen Tinctur von Fernambuk und das mit der von Rothkohl gefärbte Papier zeigen beide $\frac{1}{10000}$ wasserfreie Phosphorsäure an.

Lakmuspapier röthet sich sogleich durch $\frac{1}{10000}$ und nach einer Stunde durch $\frac{1}{30000}$ derselben Säure.

B. Eigenthümliche Reagentien für die verschiedenen Säuren.

1) Auf die Schwefelsäure.

a) Auf freie Schwefelsäure.

Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium fällt nach einigen Stunden noch $\frac{1}{250}$ Schwefelsäure von 1,829 spec. Gew.

Die Auflösung des essigsauren Bleioxydes giebt einen Niederschlag mit $\frac{1}{40000}$.

Die des Chlorbaryums zeigt noch $\frac{1}{60000}$ *) an.

Diese Zahlen, auf wasserfreie Säure gebracht, ändern sich in $\frac{1}{310}$, $\frac{1}{50000}$ und $\frac{1}{75000}$ um.

b) Auf gebundene Schwefelsäure.

Essigsaures Bleioxyd trübt eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, worin sich die wasserfreie Schwefelsäure im Verhältnisse von $\frac{1}{36000}$ befindet.

Die Chlorbaryumauflösung fällt noch $\frac{1}{45000}$ dieser in der Auflösung desselben Salzes enthaltenen Säure.

2) Auf Salpetersäure.

Durch Chlorwasserstoffsäure und ein Goldblättchen konnte ich noch $\frac{1}{240}$ Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. auffinden. Das Goldblatt hatte sich erst nach 24 Stunden aufgelöst.

3) Auf Phosphorsäure.

Durch das essigsaure Bleioxyd wurde sogleich $\frac{1}{10000}$ wasserfreier Phosphorsäure aus einer Auflösung gefällt und nach einer halben Stunde $\frac{1}{20000}$.

*) Dieses Reagens zeigt noch die Anwesenheit von Schwefelsäure an, wenn man durch Lakmuspapier keine Spur davon mehr auffindet.

Kalkwasser trübt gleichfalls die Auflösung von $^1/_{10000}$ dieser Säure, während nach einer halben Stunde die nur $^1/_{20000}$ enthaltende Auflösung auch einen geringen Niederschlag giebt.

Die Chlorbaryumauflösung fällt nicht mehr als $^1/_{10000}$ Phosphorsäure.

4) Auf arsenige Säure.

Im Ueberschusse zugesetztes Kalkwasser zeigt noch $^1/_{4000}$ dieser in Wasser aufgelösten Säure an.

Die Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak zeigt noch die Anwesenheit von $^1/_{8000}$ an.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak findet man noch $^1/_{12000}$ auf.

Bemerkung. Die beiden letzten Reagentien fällen noch verdünntere Auflösungen, aber der Niederschlag besitzt alsdann nicht mehr deutlich die ihm eigenthümliche grüne Farbe.

Schwefelwasserstoffsäure, in Wasser aufgelöst, erzeugt noch mit $^1/_{30000}$ arseniger Säure einen Niederschlag.

Das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak giebt noch mit $^1/_{36000}$ dieser Säure einen citronengelben Niederschlag. Diese Farbe aber ist bei den in noch verdünnteren Auflösungen sich bildenden Niederschlägen nicht mehr deutlich.

III. Reagentien auf die Metalle und ihre Oxyde.

1) Auf die freien Alkalien im Allgemeinen.

Mit der wässrigen Curcumätinctur gefärbtes Papier zeigt noch die Anwesenheit von $^1/_{3000}$ Aetzkali an.

Das mit Rothkohl gefärbte Papier giebt noch $^1/_{7500}$ von demselben Alkali zu erkennen.

Fernambukpapier färbt sich mit $^1/_{20000}$ etwas violett.

Die durch Essigsäure geröthete blaue Farbe des Lakmuspapiers wird durch $^1/_{80000}$ noch sehr deutlich wieder hergestellt.

Da das Kalihydrat 16 p. C. Wasser enthält, so ergeben sich bei der Reduction auf Kali folgende Zahlen: $^1/_{3600}$, $^1/_{9000}$, $^1/_{24000}$ und $^1/_{95000}$.

2) Auf das Kali.

Die weingeistige Auflösung des Platinchlorürs fällt noch eine Auflösung von salpetersaurem Kali, welche $^1/_{205}$ dieser Basis enthält, trübt aber die nicht mehr, welche $^1/_{210}$ enthält.

Eine sehr concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure zeigt noch $\frac{1}{220}$ Kali an, reagirt aber nicht mehr mit $\frac{1}{230}$.

Bemerkung. Die Empfindlichkeit dieser Reagentien wurde bei einer Temperatur von 12° C. untersucht *).

3) Auf Kalk.

Das oxalsaure Ammoniak trübt nach einigen Augenblicken eine Auflösung von Chlorcalcium, welche $\frac{1}{400000}$ Kalk enthält, sehr merklich.

4) Auf Baryt.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt mit einer Auflösung von Chlorbaryum, worin $\frac{1}{3800}$ dieser Basis enthalten ist, eine leichte Fällung.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zeigt nach einer halben Stunde noch $\frac{1}{71000}$ davon an.

5) Auf Magnesia.

Die Auflösung des basisch-phosphorsauren Ammoniaks zeigt nach 24 Stunden in einer Auflösung der schwefelsauren Magnesia noch die Anwesenheit von $\frac{1}{200000}$ Magnesia an, wofern

---

*) Ich füge hier als Resultat neuerer Untersuchungen bei, dass ich in der Kieselfluorwasserstoffsäure ein sehr sicheres Reagens gefunden habe, um Natron vom Kali vermittelst des Mikroskops zu unterscheiden. Der Niederschlag, welchen man in den Auflösungen dieser letztern Substanz erhält, sie mag sich nun im freien oder verbundenen Zustande befinden, zeigt sich unter dem Mikroskope in Gestalt gallertartiger Massen ohne alles krystallinische Gefüge, während der mit Natron oder seinen Salzen erhaltene Niederschlag immer aus schönen sechsseitigen Krystallen besteht. Wenn man einen Theil Chlornatrium in 1000 Th. destillirtem Wasser auflöst, so bewirkt die Kieselfluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag. Bringt man aber einen Tropfen dieser Substanz auf eine Glasscheibe und lässt ihn an der Luft verdampfen, so werden die sechsseitigen Krystalle sogleich sichtbar, besonders an den Rändern des Tropfens. Da ein Tropfen, der nicht über 5 Milligr. wiegt, schon mehr als hinreichend ist, um eine sehr deutliche Wirkung hervorzubringen, so kann man daher durch dieses Mittel noch $\frac{1}{200}$ Milligr. von Chlornatrium auffinden, was $\frac{1}{435}$ Milligr. Natron beträgt, und vermuthlich lässt sich diese Grenze noch weiter ausdehnen. Der durch dieselbe Säure in den Barytsalze enthaltenden Auflösungen gebildete Niederschlag ist auch krystallinisch, aber die Krystalle haben eine sehr längliche elliptische Gestalt.

nur das Reagens sehr concentrirt ist und in einer der untersuchten Flüssigkeit gleichen Menge zugesetzt wird. Diese Vorsichtsmaassregel ist durchaus nothwendig; denn wenn man sich eines nicht so concentrirten und in geringer Menge zugesetzten Reagens bedient, so zeigt sich kein Niederschlag in einer selbst $1/_{1000}$ Magnesia enthaltenden Auflösung. Vermuthlich ist diess auch der Grund, warum Roth *) die Grenze der Empfindlichkeit dieses Reagens auf $1/_{4000}$ Magnesia festgesetzt hat.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt nach einigen Augenblicken in einer Auflösung desselben Salzes, welche $1/_{6000}$ Magnesia enthält, einen geringen Niederschlag.

6) Auf Eisen.

a) Auf Eisenoxydul.

Die Galläpfeltinctur und die mit einigen Tropfen von Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Auflösung des Kaliumeisencyanürs zeigen nach einigen Augenblicken in einer Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls noch die Anwesenheit von $1/_{440000}$ Eisenoxydul an.

b) Auf Eisenoxyd.

Die Galläpfeltinctur erzeugt in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche $1/_{300000}$ Eisenoxyd enthält, noch eine sehr schwache violette Färbung.

Die Auflösung des Kaliumeisencyanürs zeigt noch $1/_{420000}$ Eisenoxyd in einer Auflösung desselben Salzes an.

7) Auf Kupfer.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt nach mehreren Stunden noch eine geringe blaue Färbung in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche $1/_{9400}$ Kupferoxyd enthält.

Kaliumeisencyanür macht in einer Auflösung desselben Salzes noch $1/_{78000}$ dieses Oxydes sichtbar.

Gehörig polirtes Eisen zeigt noch $1/_{125000}$ Kupferoxyd oder $1/_{156000}$ metallisches Kupfer in einer durch einen Tropfen Salpetersäure etwas angesäuerten gleichen Auflösung an.

8) Auf Blei.

Ein Zinkblech fällt noch das Blei, welches in einer Auf-

*) Buchner's Repert. XLVII. S. 354.

lösung des salpetersauren Bleioxyds enthalten ist, worin sich $1/_{3000}$ Bleioxyd befindet.

Im Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure fällt noch $1/_{20000}$ in einer Auflösung desselben Salzes enthaltenes Bleioxyd.

Die Auflösung des chromsauren Kali's trübt eine Auflösung, welche nur $1/_{70000}$ von demselben Oxyde enthält.

In Wasser aufgelöste Schwefelwasserstoffsäure schwärzt noch ein wenig die Auflösung, welche $1/_{350000}$ davon enthält.

9) Auf Silber.

Das chromsaure Kali erzeugt in einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, welche $1/_{1000}$ Oxyd enthält, noch einen etwas rothen Niederschlag. Jede Reaction hört über $1/_{20000}$ auf.

Das arseniksaure Kali giebt mit $1/_{6000}$ einen noch ziemlich deutlichen gelben Niederschlag und reagirt über $1/_{20000}$ Oxyd nicht mehr.

Jodkalium erzeugt bis zu $1/_{4000}$ einen gelben Niederschlag und bewirkt über $1/_{30000}$ Oxyd keinen mehr.

Schwefelwasserstoffsäure, in Wasser aufgelöst, fällt noch $1/_{35000}$ davon.

Chlornatrium trübt sogleich eine Auflösung, welche nur $1/_{240000}$ Oxyd enthält..

IX.

Ueber die Fumarolen.

Von

MELLONI und PIRIA.

(Aus einem Schreiben an Arago.)

(Annal. de Chim. et de Phys. Juli 1840. p. 331.)

Einige Zeit nach meiner Ankunft zu Neapel machte ich einen Ausflug nach dem See von Agnano und nach der Solfatare. Mehrere hatten mir bei meiner Abreise empfohlen, einen sehr merkwürdigen Versuch mit den Fumarolen zu wiederholen, welche in ziemlich bedeutender Menge auf dem Boden dieser alten vulcanischen Krater vorkommen.

Die Fumarolen sind mehr oder minder sichtbare Rauch-

ströme, welche von niedergeschlagenem Wasserdampfe, äusserst fein zertheiltem Schwefel oder einem andern festen oder flüssigen Körper herrühren, welche durch die aus dem Innern der Erde durch die oft unmerkbaren Spalten oder Löcher entweichenden Gase in Auflösung gehalten werden. Sobald man in eine derselben ein Stück angezündeten Feuerschwamm hält, nimmt der Rauch an Umfang und Dicke zu. Die Erscheinung ist noch bestimmter, wenn der Rauch im Innern einer Grotte oder irgend eines begrenzten Raumes, wie z. B. in den kleinen, zu einem natürlichen Dampfbade eingerichteten Sälen am Ufer des Sees von Agnano, aufsteigt. Alsdann wandelt ein kaum sichtbarer Rauchfaden sich oft in eine Art bläulicher und sehr dichter Wolke um, welche nach und nach den ganzen umgebenden Raum einnimmt.

Bei der ersten Betrachtung dieser Thatsache schien es mir einleuchtend, dass man sie nicht mechanisch erklären könne, d. h. dass nicht die Wärme des Schwammes, welche, indem sie eine Verdünnung in der Masse des über dem Boden befindlichen Fluidums bewirkt, das Ausströmen des dampfenden Gases beschleunigt und ihm auf diese Weise eine grössere Menge in einer bestimmten Zeit entzieht, die Ursache der Erscheinung sein kann. In der That steht das Ausströmen des Rauches mit der Menge der durch den glühenden Körper entwickelten Wärme in keinem Verhältniss. Ein Stückchen angezündeter Schwamm äussert einen Einfluss, welcher dem eines grossen Stückes von derselben Substanz gleich kommt. Ferner, wenn man den Versuch auf einem Boden anstellt, welcher in geringer Ausdehnung eine gewisse Anzahl von Fumarolen enthält, so überzeugt man sich sogleich, dass, sobald die Wirkung hervorgebracht worden ist, sie sich nicht durch Verdünnung fortpflanzt. Ich bemerkte auf einem der inneren Abhänge der Solfatare einen Raum von 3—4 Quadratmetern Oberfläche, der fast ganz von einem Kranze von Fumarolen umgeben war. Wenn ich bei ruhiger Luft den Rändern dieses Raumes eine angezündete Cigarre nahe brachte, so vermehrte sich der Rauch nicht allein in der mit der Cigarre in Berührung stehenden Fumarole und den benachbarten, sondern auch in der ganzen umgebenden Reihe bis an das entfernteste Ende, d. h. bis zu einer Entfernung von 5 oder 6 Fuss, und zwar ohne alle Veränder-

ung in der Richtung der Rauchströme, welche fortfuhren, senkrecht aufzusteigen, statt sich nach dem angezündeten Körper hinzuneigen, wie es unfehlbar geschehen wäre, wenn die Wirkung von der durch die Wärme in dem Gasgemenge erzeugten Verdünnung herrührte.

Wenn nun aber die Erscheinung sich nicht von den Bewegungen herleiten lässt, welche dem Gase durch die Anwesenheit des warmen Körpers gegeben werden, so muss man sie nothwendiger Weise einer chemischen Wirkung beimessen. Alsdann begreift man leicht die Art von Unabhängigkeit, welche zwischen der Intensität der hervorgebrachten Wirkung und der Anzahl der glühenden Puncte stattfindet. Alsdann begreift man auch, wie die grössere Erregung des Dampfes sich von einer Fumarole der andern mittheilen kann, ohne eine Veränderung in der natürlichen Richtung der Rauchströme zu bewirken.

Ich theilte diese so einfachen Bemerkungen Hrn. Piria mit, welcher mich begleitete, und ich vermochte ihn, diese Wirkung, welche mir das höchste Interesse zu haben scheint, aufmerksam zu studiren. Hr. Piria versprach mir, es zu thun, und jetzt erhalte ich von ihm eine Abhandlung, welche die hauptsächlichsten Resultate seiner ersten Untersuchungen enthält. Es lässt sich daraus leicht beurtheilen, wie wichtig diese Resultate für gewisse Theile der Chemie sind und zur Erklärung verschiedener geologischer Phänomene dienen. Ich gebe hier seinen Brief:

Die ersten Versuche, die ich anstellte, um mir Rechenschaft von der Erscheinung zu geben, waren darauf gerichtet, sie künstlich in meinem Laboratorium hervorzubringen. Ich stellte den Versuch besonders mit Schwefelwasserstoff an, dessen Vorhandensein in den Gasarten der Fumarolen der Solfatare Keinem zweifelhaft sein konnte, welcher diese Localitäten besucht hat. Um diesen Versuch bequem anstellen zu können, brachte ich in einen gläsernen Recipienten ein Gemenge von Wasser, Schwefeleisen und Schwefelsäure. Den Hals dieses Recipienten verschloss ich mit einem Pfropfen, durch welchen ich den Hals einer Flasche mit abgeschnittenem Boden brachte, die umgekehrt war, um als Trichter zu dienen. Das in dem ersten Recipienten entwickelte Schwefelwasserstoffgas geht in den zweiten über und vermengt sich da mit einer grossen Menge

atmosphärischer Luft, welche durch den obern Theil ungehindert dringt. Wenn man in diesen letztern Theil des Apparates ein kleines Stück brennenden Schwamm oder jeden andern brennenden Körper bringt, so erscheinen dicke weissliche Dämpfe, welche ganz nahe bei dem Körper beginnen und sich in sehr kurzer Zeit über alle Puncte der flüssigen Masse fortpflanzen.

Um zu wissen, welches die bei dieser Reaction sich bildenden Producte sind, hing ich ein grosses Stück glühender Kohle in der Mitte eines Kolbens auf und leitete einen Strom von Schwefelwasserstoff darauf. Der weisse Rauch zeigte sich, sobald das Gas mit der Kohle in Berührung kam, und erfüllte in wenig Augenblicken den ganzen Raum des Recipienten. Nach Beendigung des Versuches fand ich im Innern des Gefässes eine grosse Menge von schwefliger Säure, einige Spuren von Schwefel und viel an den Wänden in Gestalt von Thau abgesetztes Wasser. Die Elemente des Schwefelwasserstoffes verbinden sich daher mit dem Sauerstoffe der Luft und bilden Wasser und schweflige Säure. Der Schwefel ist nach meiner Meinung nur ein secundäres Product, welches man der Reaction des Wassers und der schwefligen Säure auf den noch nicht zersetzten Schwefelwasserstoff beimessen muss. Denn es ist wohl bekannt, dass beim blossen Zusammentreffen dieser drei Körper sich Wasser bildet und Schwefel absetzt. Man muss daher bei dieser Erscheinung zwei ganz verschiedene Wirkungen unterscheiden, die directe Wirkung, welche durch die glühende Kohle zwischen dem Wasserstoffe und dem Schwefel des Gases und zwischen dem Sauerstoffe der Luft erregt wird, welche Wasser und schweflige Säure als Producte giebt, und die secundäre Wirkung dieser ersten Producte auf das unzersetzte Gas, wodurch von Neuem ein Niederschlag von Wasser und ein Absatz von Schwefel entsteht. Daher besteht in der Nähe des glühenden Körpers der Rauch aus Wasserdampf, und weiter entfernt aus Wasserdampf und äusserst fein zertheiltem Schwefel.

Jetzt musste ich erwägen, welches die Natur der durch die glühende Kohle geäusserten Wirkung ist. Ich brachte einen zum Rothglühen erhitzten Glasstab in den Kolben. Es fand nicht die geringste Reaction zwischen den Elementen beider Gase statt. Diess beweist auf eine entscheidende Weise, dass die Wärme nicht die einzige Ursache der Erscheinung ist. An-

dererseits verhielten sich metallisches Eisen und fast alle seine natürlichen Verbindungen, Eisenglanz, Titaneisen, selbst der Schwefelkies, wenn sie statt des Glasstabes hineingebracht wurden, ganz so wie die Kohle. Dagegen erzeugten das Kupfer, Zink und Antimon weder Wasserdampf noch schweflige Säure, bis zu welcher Temperatur man sie auch erhitzte, ehe sie in das Gemenge von atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoff gebracht wurden. Diese Metalle bedecken sich jedoch, wie das Eisen, mit einer geringen Schicht von Schwefel und verhalten sich chemisch auf dieselbe Weise. Uebrigens eigneten sich der Schwefelkies und die Kohle keins der Elemente des Schwefelwasserstoffes an und erregten dennoch die Reaction dieser Elemente auf den Sauerstoff der Luft.

Nach diesen Versuchen und vielen anderen, die ich hier nicht weiter beschreiben will, glaube ich, dass man diese Erscheinung in die bereits so ausgedehnte Classe chemischer Wirkungen setzen muss, deren Ursprung noch in Dunkelheit gehüllt ist und die Berzelius mit der allgemeinen Bezeichnung „*katalytische Kraft*“ benannt hat. Eisen und Kohle verhalten sich gegen das Gemenge von atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoff wie der Platinschwamm zu dem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, oder wie das Silber zum Wasserstoffüberoxyd und das Ferment zum Zucker.

Die Wirkung des Eisens und seiner Verbindungen brachte mich auf die Vermuthung, dass die vulcanischen Laven und andere eisenhaltige Körper sich auf dieselbe Weise verhalten könnten. Als ich den Versuch mit mehreren Arten von Laven des Vesuvs und der Solfatare anstellte, fand ich meine Vermuthungen bestätigt. Meine Erwartung wurde sogar noch übertroffen, denn ich fand Basaltlaven, welche weit stärker als Eisen und Kohle reagirten. Es ist daraus einleuchtend, dass die Laven der Solfatare und der ähnlichen Vulcane, in deren Innerem eine hohe Temperatur herrscht und die zugleich mit der atmosphärischen Luft und den aufsteigenden Strömen von Schwefelwasserstoff in Berührung kommen, nothwendiger Weise auf diese Gase wie bei meinem Versuche reagiren und Wasser in Dampfgestalt und schweflige Säure, nachher aus Wasserdampf und äusserst fein zertheiltem Schwefel bestehende Wolken erzeugen müssen. Aller Wahrscheinlichkeit nach bilden sich da-

her auf diese Weise zuerst Fumarolen und nach und nach die grosse Menge Schwefel, welche in allen Theilen des mehr oder weniger direct durch diese beständigen Ströme von gasartigen Substanzen durchstrichenen Bodens vorkommt.

Man begreift auch leicht, wie die Producte von der Wirkung der Laven auf die Gase, welche sie umgeben, die einfachen oder zusammengesetzten schwefelsauren Salze erzeugt, welche man auf der Fläche der Solfatare so reichlich verbreitet findet. In der That muss die schweflige Säure die Lava langsam zersetzen und sich mit den darin enthaltenen Metalloxyden verbinden, so dass schwefligsaure Salze erzeugt werden, welche sich allmählig durch Absorbiren des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft in schwefelsaure Salze verwandeln.

Es fragt sich nun, ob der Schwefelwasserstoff und die bis zu einer gewissen Temperatur erhitzte Lava die einzigen Körper sind, welche durch ihre gleichzeitige Anwesenheit auf die Elemente der atmosphärischen Luft reagiren. Diess scheint mir nicht sehr wahrscheinlich und ich glaube im Gegentheil, dass man Beispiele einer ganz analogen Art von Wirkung bei irgend einer andern Substanz und bei der Chlorwasserstoffsäure finden muss, welche sich beständig aus dem Vesuv und aus den in voller Wirksamkeit befindlichen Vulcanen entwickelt. Daher rührt ohne Zweifel die Bildung der Salpetersäure, der salpetersauren und chlorwasserstoffsauren Salze des Ammoniaks, welche in der Natur so häufig vorkommen und im Laboratorium des Chemikers durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente so schwer zu bilden sind. Meine weiteren Untersuchungen werden diesen Gegenstand verfolgen.

X.

Ueber das Fuselöl der Kartoffeln, das feste Anisöl, das Sternanisöl und das Fenchelöl.

Von

A. CAHOURS.

(Revue scientif. No. 9. Sept. 1840. p. 342.)

Fuselöl der Kartoffeln. Zu den von ihm über diesen Alkohol bereits beobachteten *) Thatsachen setzt **Cahours** noch folgende hinzu:

Das Fuselöl der Kartoffeln wandelt sich bei der Destillation mit Phosphorchlorid in eine Flüssigkeit um, welche gegen 102° siedet und deren Zusammensetzung dargestellt wird durch

$$C_{10}H_{22}Cl_2.$$

Das essigsaure Amilen ($C_{10}H_{22}O + C_4H_6O_3$), der Wirkung des Chlors im Schatten unterworfen, wird nur mit Schwierigkeit angegriffen und wandelt sich endlich um in

$$C_{10}H_{18}Cl_4O + C_4H_6O_3.$$

Dieser Körper wandelt sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in eine krystallinische Substanz um, indem er Wasserstoff verliert und Chlor aufnimmt.

Unter dem Einflusse des Platinmohres und der Luft wandelt sich das Fuselöl in Valeriansäure um,

$$C_{10}H_{20}O_4.$$

Festes Anisöl. Die Zusammensetzung dieses Körpers wird dargestellt durch:

$$C_{22}H_{26}O_2.$$

Die Dichtigkeit seines Dampfes ist gleich 5,68, was 4 Vol. darstellt.

Unter dem Einflusse des Chlors und Broms erzeugt das feste Anisöl Körper, welche dargestellt werden durch:

$$C_{22}H_{20}Cl_6O_2 + C_{22}H_{20}Br_6O_2,$$

d. h. durch das ursprüngliche ätherische Oel, weniger 6 At. Wasserstoff, welche durch 6 At. Chlor oder Brom ersetzt werden. Die Chlorverbindung ist flüssig, die Bromverbindung krystallisirt.

---

*) S. d. Journ. 17. 213.

Mit verdünnter Salpetersäure von 20° B. giebt das Anisöl krystallisirte Anissäure,

$$C_{16} H_{14} O_6,$$

deren Silbersalz dargestellt wird durch:

$$C_{16} H_{12} O_5, AgO.$$

Mit concentrirter Salpetersäure erhält man Salpeter-Anissäure, welche gleichfalls krystallisirt ist,

$$C_{16} H_{12} (N_2 O_4) O_6,$$

deren Silbersalz ausgedrückt wird durch:

$$C_{16} H_{10} (N_2 O_4) O_5, Ag O.$$

Kalk mit Kali wandelt das Anisöl in eine eigenthümliche Säure um, welche noch nicht untersucht worden ist.

Schwefelsäure von 1 At. Wasser wandelt das Anisöl in einen isomerischen, festen, über 100° schmelzbaren Körper um, denselben, welchen Gerhardt durch Zusammenbringen des Anisöles mit Zinnchlorid oder Antimonchlorür erhielt.

Dieser Körper, dem der Name *Anisoïn* gegeben wurde, ist in Wasser unlöslich, nicht sehr löslich in Alkohol und sehr löslich in Aether. Aus diesem letztern Auflösungsmittel erhält man ihn zuweilen in Gestalt krystallinischer Wärzchen.

Nordhäuser Schwefelsäure, im Ueberschusse angewandt, löst das Anisöl auf, wobei sie sich stark roth färbt. Beim Zusetzen von Wasser zu der sauren Flüssigkeit bleibt ein Theil des Oeles aufgelöst. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt erhält man schwefelsauren Baryt und ein lösliches Salz.

Bei der Destillation des Anisöles mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man keinen Kohlenwasserstoff, aber das Oel verändert sich beträchtlich, indem es viel Anisoïn giebt.

Sternanis- und Fenchelöl. Die festen Oele des Sternanises und des Fenchels haben dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl.

Das ätherische Oel des bittern Fenchels (das flüssige ätherische Oel) besteht aus zwei Oelen, von denen das eine mit dem festen Anisöle isomerisch ist und das andere dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl besitzt. Das letztere giebt mit dem Stickstoffoxyd auf directem Wege eine krystallisirte Verbindung, welche dargestellt wird durch:

$$C_{15} H_{24}, N_4 O_4.$$

XI.

Chemische Untersuchungen über die ätherischen Oele.

Von

CH. GERHARDT und A. CAHOURS.

(*Revue scient. No. 9. Sept. 1840. p. 314.*)

Erster Theil. Oel des römischen Kümmels.

In der Sitzung der *Société philomatique* am 29. August lasen Gerhardt und Cahours folgenden Auszug aus einer grossen Abhandlung über die ätherischen Oele vor:

Wir haben eine lange Arbeit über die ätherischen Oele unternommen, und da wir unter ihnen eins fanden, dessen Studium wegen der Analogien, die es mit dem flüchtigen Oele der bittern Mandeln zeigt, sehr interessant ist, so glaubten wir, die Resultate, welche es uns gab, bekannt machen zu müssen, um uns die Priorität zu sichern. In einer Abhandlung, welche wir nächstens an die Academie der Wissenschaften einzuschicken Willens sind, werden wir diesen Gegenstand vollständiger und genauer behandeln.

Das römische Kümmelöl (*Cuminum cyminum*), welches im Handel vorkommt, ist ein Gemenge von zwei ätherischen Oelen, welche wir völlig von einander abzuscheiden vermochten. Das eine derselben ist ein Kohlenwasserstoff. Diess ist ein flüssiges Product, dessen Siedepunct bei 165° liegt und das alle Charaktere gehörig bestimmter Verbindungen besitzt. Mit dieser Substanz haben wir uns bis jetzt nicht sehr beschäftigt. Das andre ist die aus drei Elementen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, bestehende Verbindung, welche man als Hydrür eines ternären Radicals betrachten kann, analog dem Benzoylhydrür.

Wenn man diesem hypothetischen Radicale den Namen *Cumyl* giebt, so hat man folgende Reihe:

$C_{20}H_{22}O_2$	Cumyl, unbekanntes Radical *),
$C_{20}H_{22}O_2 + H_2$	Cumylhydrür, römisches Kümmelöl,
$C_{20}H_{22}O_2 + O$	wasserfreie Cuminsäure,

*) C = 76,4.

$C_{20}H_{22}O_2 + Cl_2$ Cumylchlorür,
$C_{20}H_{22}O_2 + Br$ Cumylbromür,
$C_{20}H_{22}O_2 + \dot{O} + H_2O$ krystallisirte Cuminsäure.

Das Cumylhydrür ist eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von starkem Geruche. Durch die Wärme erleidet sie eine geringe Veränderung, besonders wenn sie langsam destillirt wird. Es erfolgt keine Wirkung, wenn man die Destillation in einem Strome Kohlensäure vornimmt. Diese Verbindung wandelt sich unter dem Einflusse des Sauerstoffes in Cuminsäure um. In diesem Falle erfolgt die Wirkung sehr langsam. Die Umwandlung wird durch gleichzeitiges Zusezzen einer alkalischen Substanz schneller bewirkt. Wenn man Cumylhydrür tropfenweise auf geschmolzenes Kalihydrat fallen lässt, so entwickelt sich Wasserstoff und jeder Tropfen wandelt sich in cuminsaures Kali um. Die Umwandlung erfolgt in diesem Falle so schnell, dass man leicht 1 Kilogr. Cuminsäure in einer Stunde erhalten könnte.

Unter dem Einflusse des doppelt-chromsauren Kali's und der Schwefelsäure giebt das Cumylhydrat dieselbe Säure.

Die Cuminsäure ist im reinen Zustande eine feste farblose Substanz, welche in langen prismatischen Nadeln krystallisirt. Sie ist kaum löslich in Wasser und sehr löslich in Alkohol, welcher sie in Gestalt ziemlich voluminöser Krystalle absetzt. Sie verflüchtigt sich, ohne sich zu zersetzen, und besitzt einen säuerlichen und brennenden Geschmack. Wenn man sie bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Basis destillirt, indem man z. B. 4 Th. Aetzbaryt auf 1 At. wasserhaltiger Säure anwendet, so erhält man ein flüssiges farbloses Product, das einen aromatischen Geruch besitzt und bei 144° siedet.

Die Analyse dieses Productes und die Dichtigkeit seines Dampfes führten uns auf die Formel $C_{18}H_{24}$, welche 4 Vol. davon darstellt. Es bildet sich daher auf dieselbe Weise wie das Benzin. Wirklich hat man:

$$C_{20}H_{24}O_4 - C_2O_4 = C_{18}H_{24},$$

wenn die alkalische Basis angewandt wurde, um die Abscheidung der Kohlensäure zu bewirken.

Dieses Product, dem wir den Namen *Cumen* geben, zeigt auffallende Analogien mit dem Benzen. So löst es sich, ohne schwarz zu werden, in der Nordhäuser Schwefelsäure auf, in-

dem es eine der Sulfobenzidsäure von Mitscherlich entsprechende Säure erzeugt. Der sulfocumensaure Baryt krystallisirt sehr leicht. Mit rauchender Salpetersäure giebt das Cumen eine dem Nitrobenzid entsprechende Verbindung.

Wir werden unsere Untersuchungen über diesen Gegenstand fortsetzen und hoffen nächstens andere neue Producte kennen zu lehren, welche so interessanten Verbindungen entsprechen, wie die Untersuchung des Bittermandelöles in den letzten Jahren gegeben hat.

XII.

Ueber das Gewicht eines Cubikzolles reinen Wassers.

Von

A. T. KUPFFER.

(Bulletin de St. Petersbourg.)

Die ersten genauen Versuche, welche angestellt worden sind, um das Gewicht eines bestimmten Volumens reinen Wassers aufzufinden, sind die von Lefévre-Gineau, nach denen die Schwere des Kilogramms bestimmt wurde *).

Später fand die Commission, welche beauftragt war, die englischen Gewichte und Maasse zu reguliren, den englischen Cubikzoll reines Wasser, bei einer Temperatur von 13⅓° R. (62° F.) im luftleeren Raume gewogen, zu 252,722 englische Gran **).

Nach den Versuchen von Berzelius, Svanberg und Akerman wiegt ein Cubikdecimeter Wasser bei 13⅓° R. im luftleeren Raume 2,350595 schwed. Pfund ***). Stampfer in

---

*) *Base du système metrique. T. III.*

**) *Philos. transact. 1821. sec. part.*

***) Denkschrift. der Stockholmer Academie 1825. Ich citire nicht die Arbeit von Rudberg, weil er sich desselben Cylinders bedient hat, ohne ihn von Neuem zu messen, so dass seine Untersuchung nur eine genauere Bestimmung für die Ausdehnung des Wassers giebt.

Wien *) fand, dass ein Wiener Cubikzoll reines Wasser bei $13\frac{1}{3}$° R. im luftleeren Raume 18,2492 Gr. wiege. Endlich fand die im Jahre 1835 ernannte Commission, um die russischen Gewichte und Maasse zu ordnen, dass ein russ. oder engl. Cubikzoll reines Wasser bei $13\frac{1}{3}$° R. im luftleeren Raume 368,361 russ. Doli wiege, von denen 9216 1 Pfd. ausmachen.

Um diese Resultate zu vergleichen, muss bemerkt werden, dass 1 Meter = 39,37079 engl. Zoll ist, 1 Kilogr. = 22504,86 russ. Doli. Die Dichtigkeit des Wassers bei $13\frac{1}{3}$° R. ist, seine grösste Dichtigkeit als Einheit angenommen, = 0,9989051 **).

1 Litre Troy = 8399,75 Doli,
1 schwed. Pfd. = 9566,46 —
1 Wiener Toise = 840,7152 franz. Lin.,
1 Meter = 493,2959 franz. Lin.

Daraus findet man das Gewicht eines engl. Cubikzolles reinen Wassers bei $13\frac{1}{3}$° R. und im luftleeren Raume

nach Lefèvre-Gineau	=	368,365 russ. Doli
— der engl. Commission	=	368,542 —
— — schwed. Commission	=	368,474 —
— Stampfer	=	368,237 —
— der russ. Commission	=	368,361 —

Man sieht, dass die russ. Commission fast genau dieselben Resultate giebt als die französische. Die Commission von London und die von Stockholm haben angenommen, dass ihr Cylinder vollständig cylindrisch sei; wenn er diess nicht war, sondern in der Mitte ein wenig ausgebaucht, wie diess gewöhnlich stattfindet, aller Sorgfalt ungeachtet, welche man bei seiner Anfertigung anwenden kann, so musste ihr Resultat etwas zu hoch ausfallen. Was Stampfer's Resultat anbetrifft, so weiss ich nicht die grosse Differenz mit den unsrigen zu erklären.

---

*) Poggend. Ann. Bd. XXI. S. 75.

**) Hällström in Poggend. Ann. Bd. XXXIV. S. 246. Die letzte Gleichung von Hällström ist durch die neueren Untersuchungen von Rudberg bestätigt worden.

XIII.
Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chemie u. Pharm. October 1840.

Ueber Atomvolumen, Isomorphismus und spec. Gew. Von H. Kopp.

Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen. Von Daniell.

Ueber eine im Palmöl enthaltene fette Säure. Von Fremy.

Untersuchung des Palmöles u. der Cacaobutter. Von J. Stenhouse.

Chemische Untersuchung des Guarana. Von Berthemot und Dechastelus.

Ueber die Zusammensetzung des Guaranins. Von Th. Martius. (Ist identisch mit Caffeïn.)

Ueber einige Eisenpräparate. Von G. Schmidt.

Literatur.

Handbuch der pharmaceutischen Chemie für Vorlesungen, so wie auch zum Gebrauche für Aerzte und Apotheker. Entworfen von Dr. C. Chr. Traug. Friedemann Göbel, ord. Prof. der Chemie zu Dorpat, kais. russ. Staatsrathe etc. 3. ganz neu bearbeitete Ausg. Eisenach, bei J. F. Bärecke. 1840.

Dr. Thomas Graham's Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet von Dr. F. Jul. Otto, Prof. der Chemie etc. 5., 6. u. 7. Liefr. (mit 83 eingedruckten Holzschnitten). Braunschweig, bei Vieweg und Sohn. 1840.

Bericht über die Zusammensetzung, Werthverhältnisse und Verkohlungsfähigkeit der vornehmsten Turfsorten des sächs. Erzgebirges. Von K. A. Winkler, Oberschiedswardein. Freiberg 1840. Verl. von J. G. Engelhardt.

XIV.

Untersuchungen über den Moder.

Von

R. HERMANN.

Es ist wohl nicht zu läugnen, dass die Wissenschaft in Betreff des Moders noch grosse Lücken darbietet. Diese Lücken sind um so fühlbarer, als der Moder eine grosse, tief in's praktische Leben eingreifende Rolle spielt. Denn was kann uns in der That die Chemie auf tausend Fragen antworten, die in Betreff der Theorie der Fäulniss des Holzes, der Entstehung und der Befruchtung der Ackererde, der Ernährung der Pflanzen, der Bildung des Torfes, der Braunkohlen, der Steinkohlen u. s. w. an sie gerichtet werden. Ich sah mich daher vielseitig angeregt, den Moder und die denselben zusammensetzenden Substanzen einer Bearbeitung zu unterwerfen. Mein Streben war dabei dahin gerichtet, für diesen Gegenstand einen wissenschaftlichen Boden zu gewinnen. Doch verhehle ich mir nicht, dass mir diess nur unvollkommen gelungen ist. Das zu bearbeitende Feld war zu reich und zu wenig angebaut, um hoffen zu können, dasselbe durch die Bemühungen eines Einzelnen zu erschöpfen. Doch wünsche ich, dass nachstehende Arbeit auch in ihrer noch unvollkommenen Gestalt als ein Beitrag zur nähern Kenntniss des Moders nicht unwillkommen sein möge.

Ich hatte bis jetzt nur Gelegenheit, einige Arten von Ackererde, faules Holz, Torf und die Art von Humussäure, die bei der Zersetzung des Zuckers durch Schwefelsäure entsteht, näher zu untersuchen. Die in diesen Körpern aufgefundenen, zur Gruppe des Moders gehörenden und bestimmt unterschiedenen Substanzen sind folgende:

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Substanzen.

A. In essigsaurem Natron unlösliche Substanzen oder Humussäuren:

1) Anitrohumussäure;
2) Zuckerhumussäure;
3) Holzhumussäure;
4) Metaholzhumussäure.

B. In essigsaurem Natron lösliche Substanzen oder Quellsatzsäuren:

5) Torfsäure;
6) Ackersäuren:
   a) tulasche Ackersäure;
   b) sibirische Ackersäure;
7) Porla-Quellsatzsäure.

II. In Wasser, auch ohne Beihülfe von Alkalien, leicht lösliche Substanzen.

8) Humusextract;
9) Quellsäuren:
   a) Holzquellsäure;
   b) Torfquellsäure;
   c) Ackerquellsäure;
   d) Porlaquellsäure.

III. Weder in Alkalien, noch in Säuren lösliche Substanzen.

10) Anitrohumin;
11) Nitrohumin;
12) Nitrolin.

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Substanzen.

A. Humussäuren.

Charakteristik der Humussäuren.

Mit dem Namen Humussäuren bezeichne ich in Wasser schwer lösliche, in kohlensaurem und ätzendem Alkali leicht lösliche, in essigsaurem Natron unlösliche, aus ihren Lösungen in Alkali durch Mineralsäuren fällbare, amorphe, schwach saure Substanzen von brauner Farbe. Ihre elementäre Constitution entspricht folgenden Gesetzen:

In den Humussäuren ist die Anzahl der Atome des Kohlenstoffes gleich der Anzahl der Atome des Wasserstoffes. Enthalten die Humussäuren keinen Stickstoff, so ist die Anzahl ihrer Sauerstoffatome gleich der Hälfte ihrer Wasserstoffatome. Enthalten sie dagegen Stickstoff, so ist die Summe der Atome des Sauerstoffes und des Stickstoffes gleich der Hälfte der Atome des Wasserstoffes.

1) und 2) Anitrohumussäure und Zuckerhumussäure.

Bisher kannte man nur eine Art von Humussäure, mit deren Untersuchung sich in neuerer Zeit besonders Sprengel, Boullay d. J. und Malaguti beschäftigt haben. Sprengel zog die Humussäure, die er seinen Untersuchungen unterwarf, aus Torf aus. Da wir aber durch Lampadius wissen, dass Torf Quellsatzsäure enthält, so folgt, dass Sprengel entweder blosse Quellsatzsäure oder ein Gemenge aus Quellsatzsäure und Humussäure unter Händen hatte. Seine Arbeiten können daher nicht auf reine Humussäure bezogen werden.

Nach Boullay d. J. soll die Substanz, die man aus Torf, Umbra, Dammerde und Russ erhält, ferner die Substanz, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz, Stärke, Rohrzucker und Alkohol und von kaustischem Kali auf Sägespäne und Traubenzucker entsteht, Humussäure sein.

Boullay fand für alle diese Arten von Humussäure eine Zusammensetzung, die der Formel $C_{30}H_{30}O_{15}$ entsprach, und eine Sättigungscapacität, die zwischen $1/15$ und $1/14$ des Sauerstoffes der Säure schwankte. Dass Torf nicht blos Humussäure, sondern auch Quellsatzsäure enthalte, haben wir schon gesehen. Später werde ich zeigen, dass die Humussäure, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entsteht, verschieden ist von der im faulen Holze und in der Dammerde enthaltenen Humussäure. Boullay's Angaben bedürfen daher sehr wesentlicher Modificationen. — Eine sehr ausführliche Arbeit über die Erscheinungen bei der Zersetzung des Zuckers durch Säuren verdanken wir Malaguti. Nach diesem ausgezeichneten Chemiker wird der Rohrzucker durch verdünnte Säuren in Humussäure umgewandelt, und zwar auf doppelte Weise, nämlich bei abgehaltener Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Weise, dass sich der Rohrzucker unter Aufnahme von Wasser zuerst in Traubenzucker umbildet und der Traubenzucker später unter Abgabe einer grössern Menge Wasser, als er zuvor aufnahm, zu Humussäure und zu Humin zerfällt.

Für diese Art von Humussäure und von Humin, die ich Anitrohumussäure und Anitrohumin nennen werde, fand Malaguti, eben so wie Boullay, die Formel $C_{30}H_{30}O_{15}$.

Die Umbildung des Traubenzuckers in Anitrohumussäure durch Schwefelsäure bei abgehaltener Einwirkung der atmosphärischen Luft muss also nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\begin{matrix}\text{Traubenzucker} \\ 5\,(C_{12}H_{28}O_{14}) = \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 2(C_{30}H_{30}O_{15}) & = \left\{\begin{matrix}\text{Anitrohumin und} \\ \text{Anitrohumussäure,}\end{matrix}\right. \\ 40(\quad H_2\,O) & = \text{Wasser.}\end{matrix}\right.$$

Bei Zutritt von atmosphärischer Luft geschieht jedoch die Zersetzung des Rohrzuckers nach Malaguti auf ganz andere Weise. Der Rohrzucker verwandelt sich zwar auch hier zuerst in Traubenzucker, zersetzt sich aber später unter Absorption von Sauerstoffgas in Humussäure, Humin, Ameisensäure und Wasser nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}\text{Traubenzucker} & \text{Sauerstoff} \\ 3(C_{12}H_{28}O_{14}) & +\ 6\,O = \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 1(C_{30}H_{30}O_{15}) & = \left\{\begin{matrix}\text{Humin und} \\ \text{Huminsäure,}\end{matrix}\right. \\ 3(C_2\ H_2\ O_3) & = \text{Ameisensäure,} \\ 24(\quad H_2\ O) & = \text{Wasser.}\end{matrix}\right.$$

Hierzu habe ich nur zu bemerken, dass Malaguti übersah, dass der Zucker bei dem beschriebenen Processe nicht allein Sauerstoffgas, sondern auch Stickgas aus der atmosphärischen Luft absorbire und dass die dabei erzeugte Humussäure Stickstoff enthalte. Humussäure, die ich aus Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zutritt von atmosphärischer Luft erzeugt hatte, gab nämlich, mit Kupferoxyd auf bekannte Weise verbrannt, ein Gasgemisch, welches nach vielen übereinstimmenden Proben in 300 Raumtheilen bestand aus:

285 Raumtheilen Kohlensäure und
15 — Stickgas.

Nehmen wir im Uebrigen die in Malaguti's, sonst alles Vertrauen verdienender Arbeit festgestellten Data unverändert an, so erhalten wir für diese Art von Humussäure, die ich Zuckerhumussäure nennen werde, folgende Zusammensetzung:

Auf 100 Th. berechnet.		Von Malaguti u. mir gefunden.
C_{30} = 2292,0	= 58,10	57,48
H_{30} = 187,2	= 4,74	4,76
O_{12} = 1200,0	= 30,42	30,78
N_3 = 265,5	= 6,74	6,98
Atomgew. 3944,7	100,00	100,00.

Nach Malaguti beträgt die Sättigungscapacität der Zuk-

kerhumussäure 2,510. Sie ist daher $\frac{1}{12}$ des Sauerstoffes der Säure.

Die Umbildung des Zuckers unter Einwirkung von Säuren erfolgt also bei Zutritt von atmosphärischer Luft nicht blos unter Absorption von Sauerstoffgas, sondern auch von Stickgas, nach folgender Gleichung:

$$\text{Traubenzucker } 3(C_{12}H_{28}O_{14} + 3O + 3N = \begin{cases} 1(C_{30}H_{30}O_{12}N_3) = \begin{cases}\text{Nitrohumin} \\ \text{u. Zucker-} \\ \text{humussäure,}\end{cases} \\ 3(C_2\ H_2\ O_3) = \text{Ameisensäure,} \\ 24(\ \ H_2\ O) = \text{Wasser.} \end{cases}$$

Auf diesen Umstand, nämlich dass bei der Bildung von Humussäure, und zwar nicht allein bei der Zuckerhumussäure, sondern, wie ich später darthun werde, bei allen Arten von Humussäuren, die sich unter Einwirkung von atmosphärischer Luft erzeugen, Stickgas absorbirt werde, wünsche ich hiermit noch ganz besonders aufmerksam zu machen. Dieses Verhalten der Humussäure erklärt das bisher noch räthselhafte Vorkommen von Stickstoff in dem faulen Holze, dem Torfe, den Steinkohlen und anderen Körpern, die offenbar aus vegetabilischen Substanzen entstanden, die keinen Stickstoff enthielten. Auch ist diese Absorption von Stickstoff bei der Humusbildung in sofern merkwürdig, weil dadurch der erste Grund zur natürlichen vegetabilischen Befruchtung des Bodens und zur Bildung stickstoffhaltiger vegetabilischer Producte, namentlich der Hauptnahrungsstoffe für Menschen und Thiere, gelegt wird.

3) *Holzhumussäure.*

Ich komme jetzt zu einer andern Art von Humussäure, die ich im faulen Holze auffand und die ich zum Unterschiede von der Zuckerhumussäure Holzhumussäure nennen werde.

Jeder weiss, dass das Holz, ehe es ganz zu Moder zerfällt, zuerst in eine hellbraune zerreibliche, aber noch die Structur des Holzes besitzende Masse übergeht, die man gewöhnlich faules Holz nennt.

Das von mir untersuchte Holz bestand aus 61% einer eigenthümlichen Substanz, die ich *Nitrolin* genannt habe und die ich später beschreiben werdé, aus 20% Holzhumussäure, aus 17% Humusextract und aus 2% Ammoniak, ohne alle Quellsäure oder

Quellsatzsäure. Kocht man solches faules Holz mit einer Lauge von kohlensaurem Kali aus, so bleibt das Nitrolin ungelöst, dagegen lösen sich die Holzhumussäure und das Humusextract auf, während das Ammoniak entweicht. Wenn man jetzt zu der filtrirten Lösung Salzsäure setzt, so bekommt man einen voluminösen Niederschlag von Holzhumussäure, während das Humusextract in der Lösung bleibt.

Im frisch gefällten Zustande bildet die Holzhumussäure eine aufgequollene hellockerbraune Masse. Auf dem Filter wird sie compacter und bildet im abgetropften Zustande eine schlüpfrig anzufühlende Masse, die sich leicht vom Papiere ablöst. Beim Eintrocknen an der Luft bei mittlerer Temperatur bekommt die Holzhumussäure Risse, dabei färbt sie sich dunkler, und zwar umbrabraun, und schrumpft endlich zu einer brüchigen achatähnlichen Masse mit glatten glänzenden Bruchflächen zusammen.

Wenn man die Holzhumussäure dagegen mit kochendem Wasser übergiesst oder in der Wärme trocknet, so verändert sie ihr Ansehen fast augenblicklich und man erhält anstatt einer achatähnlichen umbrabraunen Masse einen pulverigen Körper von der Farbe des Korkholzes, welcher eine andere Modification von Humussäure ist, die ich später beschreiben werde.

Die trockne Holzhumussäure ist vollkommen geschmacklos; das Hydrat hat dagegen einen schwachen zusammenziehenden, kaum sauren Geschmack und röthet die Lakmustinctur kaum merklich.

Die Holzhumussäure ist in reinem Wasser etwas löslich, weshalb sie dasselbe gelblich färbt. In Wasser, welches Mineralsäuren enthält, ist sie dagegen ganz unlöslich und kann deshalb durch diese Säuren vollständig ausgefällt werden.

Die Holzhumussäure treibt die Kohlensäure aus kohlensaurem Kali und Natron vollständig aus.

Dagegen zersetzt sie nicht die essigsauren Salze, sondern wird im Gegentheil aus ihren Lösungen in Alkalien durch Essigsäure, wiewohl nicht ganz vollständig, gefällt.

Gegen Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde verhält sich die Holzhumussäure wie die Zuckerhumussäure und die Quellsatzsäuren.

Von Salpetersäure wird die Holzhumussäure unter Entwikkelung von Kohlensäure rasch zerlegt und giebt zwei Sub-

stanzen, die noch näher zu untersuchen sind, nämlich ein gelbes Pulver und eine lösliche Säure, die ein Gemenge von Humusextract und der Hess'schen Zuckersäure zu sein scheint.

Löst man Holzhumussäure in überschüssiger Aetzkalilauge auf, so bekommt man eine Flüssigkeit, die so rasch Sauerstoffgas absorbirt, dass man sie als ein eudiometrisches Mittel brauchen könnte. Die Holzhumussäure zerfällt dabei in eine Art von Quellsäure, die ich Holzquellsäure genannt habe, in Ammoniak, Wasser, Kohlensäure und noch eine dritte Säure, deren Natur noch auszumitteln ist.

Ich habe das Atomgewicht der Holzhumussäure auf folgende Weise bestimmt:

In eine Lösung von kohlensaurem Kali wurde Hydrat von Holzhumussäure so lange eingetragen, als sich dasselbe noch auflöste, und zuletzt die Lösung noch mit einem Ueberschusse von Holzhumussäure gekocht und filtrirt. Die klare Lösung von holzhumussaurem Kali wurde in eine Lösung von überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd gegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgelaugt und getrocknet.

Dieser Niederschlag von holzhumussaurem Kupferoxyd wurde durch Verbrennen der Holzhumussäure und durch Wägen des übrig gebliebenen Kupferoxyds analysirt.

Man erhielt:

a) aus 100 Th. holzhumussaurem Kupferoxyd:

95,0 Holzhumussäure,
5,0 Kupferoxyd;

b) aus 70 Th. holzhumussaurem Kupferoxyd:

66,35 Holzhumussäure,
3,65 Kupferoxyd.

100 Th. holzhumussaures Kupferoxyd bestanden demnach im Mittel der beiden erwähnten Versuche aus:

Holzhumussäure	94,895
Kupferoxyd	5,105
	100,000.

Hiernach beträgt das Atomgew. der Holzhumussäure 9214,3 und ihre Sättigungscapacität beträgt 1,08.

Die Holzhumussäure weicht also in Betreff ihrer Sättigungscapacität und ihres Atomgewichts bedeutend von der Zuckerhumussäure ab, deren Sättigungscapacität 2,510 und deren Atom-

gewicht 3944,7 beträgt. Um mich zu überzeugen, dass dieser Unterschied nicht vielleicht durch eine abweichende Bereitungsart des holzhumussauren Kupferoxyds bewirkt worden sei, habe ich zuckerhumussaures Kupferoxyd ganz auf die Weise wie das untersuchte holzhumussaure Kupferoxyd bereitet. Ich fand aber seine Zusammensetzung ganz so, wie sie Malaguti angiebt, denn das von mir bereitete zuckerhumussaure Kupferoxyd bestand in 100 Th. aus:

Zuckerhumussäure	89,2
Kupferoxyd	10,8
	100,0.

Die elementäre Zusammensetzung der Humussäure fand ich in übereinstimmenden Versuchen, wie folgt:

3 Gran Holzhumussäure, bei 80° R. getrocknet, gaben 5,75 Gran Kohlensäure.

5 Gran Holzhumussäure gaben 2,38 Gran Wasser.

300 Raumth. des durch Verbrennen von Holzhumussäure mit Kupferoxyd erzeugten Gases gaben:

286,3	Raumtheile	Kohlensäure,
13,7	—	Stickgas.

Hiernach bestehen 100 Th. Holzhumussäure aus:

Kohle	58,33
Wasserstoff	5,22
Sauerstoff	29,98
Stickstoff	6,47
	100,00,

oder aus:

			Auf 100 Th. berechnet.
C_{70}	=	5350,70	58,10
H_{70}	=	438,90	4,74
O_{28}	=	2800,00	30,42
N_7	=	619,64	6,74
Atomgew.		9209,24	100,00.

Das aus dem Kupferoxyd berechnete Atomgewicht betrug 9214,3. Die gefundene Sättigungscapacität betrug 1,08 und die berechnete 1,086 oder $\frac{1}{28}$ des Sauerstoffes der Säure.

4) *Metaholzhumussäure.*

Noch eine andere Art von Humussäure erhält man, wenn

ıan frisch gefällte Holzhumussäure mit Wasser anrührt und die Iasse zum Kochen erhitzt. Die Holzhumussäure verliert dabei ugenblicklich ihre schleimige Beschaffenheit und setzt sich als in etwas zusammengebackenes Pulver von der Farbe des Kork-olzes auf den Boden des Gefässes ab. Dieses Pulver kann uf einem Filter gesammelt und getrocknet werden, ohne in en achatähnlichen Zustand überzugehen, den die durch Säuren us ihren alkalischen Lösungen gefällten Humussäuren stets an-ehmen.

Auf den ersten Blick würde es scheinen, als ob dieses braune ulver nichts weiter als ihres Hydratwassers beraubte Holzhu-ıussäure wäre. Allein mit dem Verluste ihres Hydratwassers at sich auch die Sättigungscapacität der Holzhumussäure ver-ıdert, denn 100 Th. des aus dieser Säure ganz so wie das olzhumussaure Kupferoxyd bereiteten Kupfersalzes enthielten eineswegs 5,105$\frac{0}{0}$, auch nicht 10,9$\frac{0}{0}$ Kupferoxyd wie das zuk-erhumussaure Kupferoxyd, sondern sie enthielten 7,04$\frac{0}{0}$ Kupferoxyd.

Wir haben es also hier mit einer vierten Art von Humus-äure zu thun, deren aus dem Kupfersalze berechnetes Atom-ewicht 6536 beträgt. Ich habe diese Art von Humussäure Ietaholzhumussäure genannt, weil sie sich zu der Holzhumus-äure wie die Metaphosphorsäure zu der Phosphorsäure zu ver-alten scheint.

Die Metaholzhumussäure hat übrigens ganz dieselbe Zu-ammensetzung wie die anderen Arten von stickstoffhaltiger Hu-ıussäure, denn sie bestand in 100 Th. aus:

Kohle	58,03
Wasserstoff	5,00
Sauerstoff	30,20
Stickstoff	6,77
	100,00.

Sie besteht also aus:

			Auf 100 Th. berechnet.
C_{50}	=	3820	58,10
H_{50}	=	312	4,74
O_{20}	=	2000	30,42
N_5	=	442	6,74
Atomgew.		6574	100,00.

Das Kupfersalz bestand aus:

		Ber.	Gef.
$\dot{C}u$	495	7,00	7,04
Metaholzhumussäure	6574	93,00	92,96
Atomgew.	7069	100,00	100,00.

Die Sättigungscapacität der Metaholzhumussäure beträgt 1,50 oder $1/_{20}$ ihres Sauerstoffes.

Es war jetzt noch nöthig, zu versuchen, ob das Hydrat der Zuckerhumussäure durch Kochen nicht ebenfalls in Metaholzhumussäure umgewandelt werden könne. In der That verändert sich das Ansehen der Zuckerhumussäure durch Kochen. Dieselbe bildet nämlich, wenn sie aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren als Hydrat niedergeschlagen wird, eine aufgequollene Masse, die beim Eintrocknen den mehrfach erwähnten achatartigen Zustand annimmt. Rührt man dagegen frisch gefällte und ausgelaugte Zuckerhumussäure, ehe sie getrocknet wird, mit Wasser an und bringt die Masse zum Kochen, so verändert sich die aufgequollene schleimige Beschaffenheit der Zuckerhumussäure in die eines zarten Pulvers, das auf einem Filter gesammelt und getrocknet werden kann, ohne in den achatähnlichen Zustand überzugehen. Den pulverigen Zustand besitzt übrigens auch die frisch bereitete Zuckerhumussäure, wie man sie aus der zucker- und schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit erhält.

Die Zuckerhumussäure hat jedoch in beiden Zuständen genau dieselbe Sättigungscapacität. Ich bekam nämlich mit dem Hydrat sowohl als mit der pulverigen Säure Kupfersalze, deren Kupferoxydgehalt zwischen 10,8 und 11$\frac{0}{0}$ schwankte. Wir kennen also bis jetzt 4 Arten von Humussäure, nämlich:

1) Anitrohumussäure $= C_{30}H_{30}O_{15}$,
2) Zuckerhumussäure $= C_{30}H_{30}O_{12}N_3$,
3) Metaholzhumussäure $= C_{50}H_{50}O_{20}N_5$ und
4) Holzhumussäure $= C_{70}H_{70}O_{28}N_7$.

B. Quellsatzsäuren.

Charakteristik der Quellsatzsäuren.

Mit der allgemeinen Bezeichnung der Quellsatzsäuren umfasse ich eine Gruppe von Körpern, die die grösste Aehnlichkeit mit den Humussäuren haben. Es sind in Wasser schwer

lösliche, in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht lösliche, aus ihren alkalischen Lösungen durch Mineralsäuren fällbare, amorphe saure Substanzen von schwarzbrauner Farbe. Alle diese Charaktere haben sie mit den Humussäuren gemein. Sie unterscheiden sich jedoch von den Humussäuren wesentlich dadurch, dass sie die essigsauren Salze zersetzen, die Essigsäure austreiben und sich an ihrer Stelle mit den Basen verbinden. Sie werden daher auch aus den alkalischen Lösungen nicht durch Essigsäure gefällt, wie diess mit den Humussäuren der Fall ist.

Auch rücksichtlich ihrer elementären Zusammensetzung unterscheiden sie sich wesentlich von den Humussäuren. Die Quellsatzsäuren haben nämlich die Construction der Humussäuren, weniger Wasserstoff und Sauerstoff in dem im Wasser enthaltenen Verhältnisse beider Elemente; man könnte sie daher als entwässerte Humussäuren ansehen. Unter einander unterscheiden sich die Quellsatzsäuren durch wechselnden Stickstoff- und Sauerstoffgehalt, und zwar in der Art, dass sich immer je 1 At. Stickstoff und Sauerstoff ersetzen.

Bisher kannte man nur eine einzige Art von Quellsatzsäure. Man glaubte nämlich, dass die von Lampadius im Torfe und die von mir in der Ackererde aufgefundene Quellsatzsäure mit der von Berzelius in der Porlaquelle entdeckten und zuerst von der Humussäure unterschiedenen Quellsatzsäure übereinstimmten. Diess ist jedoch ein Irrthum, der übrigens unvermeidlich war, weil die Quellsatzsäuren in ihren chemischen Eigenschaften ganz übereinstimmen und sich nur durch ihre Zusammensetzung, die bisher unbekannt war, unterscheiden.

5) *Torfsäure.*

Die Torfsäure ist diejenige Art von Quellsatzsäure, die sich am häufigsten in der Natur vorfindet. Sie bildet den Hauptbestandtheil des Torfes und der Ackererde. Auch ist es diejenige Art, die bisher gewöhnlich für Humussäure genommen wurde; namentlich hat Sprengel offenbar diese Säure bei seinen Untersuchungen über die Humussäure unter Händen gehabt.

Um die Torfsäure rein zu erhalten, muss man ein solches Material wählen, welches weder Holzhumussäure noch Ackersäuren enthält. Ich war so glücklich, ein solches Material in

einem Torfe aus der Umgegend von Moskau zu finden. Auch erhielt ich eine Ackererde aus dem Gouvernement von Nischnei-Nowgorod, aus der es mir gelang, reine Torfsäure auszuziehen.

Die Darstellung der Torfsäure wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. Man kochte Torf mit einer Lauge von kohlensaurem Natron aus, übersäuerte die Flüssigkeit mit Essigsäure und setzte ihr eine Auflösung von essigsaurem Kupfer zu, wobei torfsaures Kupferoxyd niederfiel. Den Niederschlag löste man in Aetznatronlauge auf, wobei merkwürdiger Weise auch das Kupferoxyd mit in die Lösung überging, und fällte die Torfsäure durch überschüssige Salzsäure, wobei das Kupferoxyd in Lösung blieb. Diesen Niederschlag wusch man aus, löste ihn noch feucht in einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natron auf und liess diese Lösung im Wasserbade fast bis zur Trockne verdunsten. Hierbei scheidet sich die möglicher Weise mit der Torfsäure gemengte Humussäure in gallertartiger Form ab und bleibt ungelöst, wenn man das torfsaure Natron mit Wasser auszieht und filtrirt. Aus der filtrirten Lösung schlug man die Torfsäure nochmals durch essigsaures Kupferoxyd nieder und entzog dem torfsauren Kupferoxyd die Basis durch Digestion mit Salzsäure.

Man erhält auf diese Weise die Torfsäure als eine dunkelbraune, zartflockige, aufgequollene schwarzbraune Substanz von dem bekannten Ansehen der Humussäure. In Betreff der chemischen Eigenschaften der Torfsäure verweise ich auf Berzelius's meisterhafte Abhandlung über die Quellsatzsäure, mit der sie in dieser Beziehung ganz übereinkommt. Nur bemerke ich hier noch, dass die Torfsäure, in Aetzlauge gelöst, eben so wie die Holzhumussäure, Sauerstoff absorbirt, sich in eine Art von Quellsäure verwandelt, die ich Torfquellsäure genannt habe, und ausserdem noch in Ammoniak und die anderen bei der Holzhumussäure erwähnten Substanzen zerfällt.

Die Sättigungscapacität und das Atomgewicht der Torfsäure habe ich auf dieselbe Weise wie die der Holzhumussäure bestimmt. Man löste nämlich in einer kochenden Lauge von kohlensaurem Kali so lange Hydrat von Torfsäure auf, als sich noch etwas auflösen wollte. Hierbei stiess man jedoch auf eine Schwierigkeit, die veranlasste, dass man in Betreff der Zusammensetzung des torfsauren Kali's keine recht scharfen Re-

sultate erhielt. Die vollkommen gesättigte und noch einen geringen Ueberschuss von ungelöster Torfsäure enthaltende Kalilauge hat nämlich eine gelatinöse Beschaffenheit und lässt sich deshalb nicht filtriren. Man muss also das Kali in geringem Ueberschusse lassen, um filtriren zu können, oder unfiltrirte, noch einen geringen Ueberschuss von Torfsäure ungelöst enthaltende Flüssigkeit zur Analyse anwenden.

Die mit diesen verschiedenen Flüssigkeiten erzeugten Kupferniederschläge enthielten 11—13$\frac{0}{0}$ Kupferoxyd und 87—89$\frac{0}{0}$ Torfsäure, im Mittel also in 100 Theilen:

Kupferoxyd	12,0
Torfsäure	88,0
	100,0.

Nimmt man in diesem Salze, wie in den entsprechenden Verbindungen der Humussäuren, gleiche Atome Säure und Basis an, so beträgt das Atomgew. der Torfsäure 3635,1 und ihre Sättigungscapacität beträgt 2,74.

Bei der Analyse erhielt man aus 100 Th. Torfsäure:

	a) Torfsäure aus Torf aus der Umgegend von Moskau.	b) Torfsäure aus Ackererde aus dem Gouvernement von Nischnei-Nowgorod.
Kohle	63,10	63,0
Wasserstoff	4,31	4,11
Stickstoff	7,73	8,02
Sauerstoff	24,86	24,87
	100,00	100,00,

oder:

		Auf 100 Th. berechnet.
C_{30}	= 2292,0	63,53
H_{24}	= 149,7	4,15
N_3	= 265,5	7,37
O_9	= 900,0	24,95
Atomgew.	3607,2	100,00.

Die berechnete Sättigungscapacität der Torfsäure würde also 2,77 oder $^1/_9$ des Sauerstoffes der Säure betragen. Wegen der grossen Rolle, die die Torfsäure spielt, habe ich es für nöthig gehalten, einige ihrer Salze zu untersuchen.

Die torfsauren Alkalien sind leicht in Wasser löslich und bilden damit dunkelbraune Flüssigkeiten, die eingetrocknet schwarze, glänzende, firnissähnliche Massen hinterlassen. Ich

glaube, dass die torfsauren Alkalien als Malerfarbe gebraucht werden könnten, da sie Nüancen geben, die der Sepia nahe kommen.

Mit den alkalischen Erden, Erden und Metalloxyden kann sich die Torfsäure in verschiedenen Proportionen zu basischen, neutralen und sauren Verbindungen vereinigen. Im Allgemeinen kann man von diesen Verbindungen sagen, dass sie in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind. Mehrere von ihnen, namentlich die Verbindungen mit Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd, haben die merkwürdige Eigenschaft, in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich zu sein, ohne dass die Basen dabei abgeschieden werden.

Nachstehende Verbindungen der Torfsäure sind von mir analysirt worden.

1) Neutrales torfsaures Kali.

Das Kali verbindet sich mit der Torfsäure nur in einer Proportion und erzeugt keine sauren Salze.

Wenn man zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Kali so lange Torfsäure zusetzt, als noch etwas gelöst wird, so kekommt man eine Flüssigkeit, die ein Salz enthält, welches besteht aus:

		Ber.	Gef.
1 At. Torfsäure	3607,2	85,95	85,3
1 — Kali	589,9	14,05	14,7
1 At. torfsaures Kali =	4197,1	100,00	100,0.

2) Saures torfsaures Natron.

Wenn man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron so lange Torfsäure zusetzt, als sich noch etwas auflöst, so bekommt man ein saures Salz, welches besteht aus:

		Ber.	Gef.
2 At. Torfsäure	7214,6	94,86	94,73
1 — Natron	390,9	5,14	5,27
1 At. saures torfsaures Natron =	7605,5	100,00	100,00.

3) Neutraler torfsaurer Kalk.

Durch Fällung von salzsaurem Kalk mit neutralem torfsaurem Kali.

		Ber.	Gef.
1 At. Torfsäure	3607,3	91,02	91,50
1 — Kalk	356,0	8,98	8,50
1 At. neutraler torfsaurer Kalk =	3963,3	100,00	100,00.

4) $1^1/_4$ basischer torfsaurer Kalk.

Durch Kochen der Torfsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kalk.

		Ber.	Gef.
4 At. Kalk	1424	11,62	11,12
3 — Torfsäure	10821	88,38	88,88
1 At. $1^1/_4$ bas. torfs. Kalk =	12245	100,00	100,00.

5) $1^1/_2$ basischer torfsaurer Kalk.

Durch Fällung eines Gemisches von Aetzammoniak und salzsaurem Kalk mit torfsaurem Kali.

		Ber.	Gef.
3 At. Kalk	1068	13,21	13,55
2 — Torfsäure	7214,6	86,79	86,45
1 At. $1^1/_2$ bas. torfs. Kalk =	8282,6	100,00	100,00.

6) Neutrales torfsaures Kupferoxyd.

Durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem torfsaurem Kali.

		Ber.	Gef.
1 At. Kupferoxyd	495,7	12,08	12,0
1 — Torfsäure	3607,3	87,92	88,0
1 At. neutr. torfs. Kupferoxyd =	4103,0	100,00	100,0.

7) $1^1/_4$ saures torfsaures Kupferoxyd.

Durch Fällen eines Gemisches von torfsaurem Kali und freier Essigsäure mit essigsaurem Kupferoxyd.

		Ber.	Gef.
3 At. Kupferoxyd	1487,1	9,34	9,58
4 — Torfsäure	14429,2	90,66	90,42
1 At. $1^1/_4$ s. torfs. Kupferoxyd =	15916,3	100,00	100,00.

6) *Ackersäuren.*

In manchen Arten von Ackererde kommen Modersäuren vor, deren Zusammensetzung weder mit der Holzhumussäure noch mit der Torfsäure übereinstimmt. Ich habe zwei solche zur Gruppe der Quellsatzsäuren gehörige Modersäuren unterschieden und Ackersäuren genannt.

Die eine Art fand ich in einer Ackererde aus dem Gouvernement von Tula, die andere Art in einer Ackererde aus Sibirien vor. Beide Arten wurden auf dieselbe Weise ausgeschieden wie die Torfsäure; doch zweifle ich noch, dass es

mir gelungen ist, sie auf den erforderlichen Grad von chemischer Reinheit zu bringen, weshalb ich mich auch blos damit begnügen werde, ihre Existenz nachgewiesen und das Resultat ihrer Analyse mitgetheilt zu haben.

Die Tula'sche Ackersäure bestand in 100 Theilen aus:

Kohle	62,905
Wasserstoff	4,311
Stickstoff	5,400
Sauerstoff	27,384,

oder aus:

			Ber.
C_{30}	=	2292	63,33
H_{24}	=	149,7	4,13
N_2	=	187,0	4,89
O_{10}	=	1000,0	27,65
		3628,7	100,00.

Die sibirische Ackersäure bestand aus:

Kohle	62,57
Wasserstoff	4,80
Stickstoff	15,00
Sauerstoff	17,63
	100,00,

oder aus:

			Ber.
C_{30}	=	2292	64,15
H_{24}	=	199,7	4,19
N_6	=	531,0	14,86
O_6	=	600,0	16,80
		3622,7	100,00.

7) *Porla - Quellsatzsäure.*

In der Porlaquelle fand Berzelius bekanntlich eine Säure, die er Quellsatzsäure nannte und deren ausgezeichnete Eigenschaften mir als Typus für die ganze Gruppe von Quellsatzsäuren dienten. Doch geht aus dem Atomgewicht der Porla-Quellsatzsäure, welches Berzelius zwischen 1642 und 1698 fand, hervor, dass sie mit keiner Art der von mir aufgeführten Quellsatzsäuren übereinstimmt. Man muss daher annehmen, dass die Porlaquelle eine eigene Art von Quellsatzsäure enthalte. Es

äre sehr zu wünschen, dass sich Berzelius veranlasst nde, die Analyse der Porla-Quellsatzsäure mitzutheilen.

(Fortsetzung folgt.)

XV.
Ueber das Terpentinöl.

Von

DEVILLE.

(Ann. de Chim. et de Phys. Sept. 1840. p. 37.)

Unter den bereits untersuchten ätherischen Oelen giebt es ne zahlreiche Gruppe, deren Glieder isomerisch sind und die usammensetzung $C_5 H_8$ haben, während die Verdichtung der lemente bei den einzelnen verschieden sein kann. Die Identät der Zusammensetzung bewirkt bei diesen Körpern eine nalogie der chemischen Eigenschaften, die bereits bei vielen erselben erkannt worden ist, so dass man die Geschichte der nzen Classe fördert, wenn man eine der Substanzen, aus den sie besteht, besonders untersucht. Unter diesen verdient s Terpentinöl vorzugsweise gewählt zu werden, wegen seines ufigen Vorkommens und der Nettigkeit seiner Reactionen. Ich be es daher meinen Untersuchungen unterworfen, in der Hoffng, dass man mit den für jede besondere Substanz leicht fzufindenden Modificationen die Resultate derselben auf alle deren Glieder der Gruppe werde anwenden können.

Die Reactionen des Terpentinöles unterscheiden sich dadurch f eine sehr bestimmte Weise und erhalten einen bis jetzt nur nen angehörenden Charakter, dass die daraus hervorgehenden örper mit der Substanz selbst, aus der sie entstehen, isomeich sind und sich mit den Säuren auf dieselbe Weise wie sie rbinden.

Man muss jedoch die zerstörenden Wirkungen ausnehmen, elche gewisse Körper, z. B. die Salpetersäure, äussern und i denen es sehr schwierig ist, das Verhältniss zu entdecken, welchem das Terpentinöl zu den Verbindungen steht, welche i diesen Wirkungen entstehen.

Die völlig bestimmten Verbindungen, welche sich dieser

Regel noch entziehen, sind die, welche die Wirkung der Haloïde auf das Terpentinöl und die daraus entstehenden Körper von derselben Zusammensetzung erzeugt. Das Chlor z. B. verändert sie in ihrer Elementarzusammensetzung. Alsdann gehorchen aber die daraus entstehenden Verbindungen bei ihrer Bildung dem Gesetze der Substitutionen, und alle die Ursachen, welche das Gleichgewicht ihrer Molecüle stören können, z. B. die Anwendung von Wärme, führen sie auf den Zustand der Körper zurück, welche der vorigen Regel wieder unterworfen sind. Ich finde, dass in der Wissenschaft das Terpentinöl zwei Namen erhalten hat, Camphen und Tereben. Um neue Ausdrücke zu vermeiden, will ich Camphen die Basis des künstlichen festen Camphers und Tereben die des flüssigen Camphers nennen. Bei mehreren Schriftstellern würde das Camphen mit dem Oel selbst identisch und das Tereben das Resultat einer Molecülärmodification desselben sein. Mit diesen Ansichten ging ich an die Arbeit, und welches auch immer das Verhältniss ist, welches zwischen den Reactionen des Terpentinöles wirklich besteht, will ich die Thatsachen so aufstellen, wie ich sie beobachtet habe, nebst den theoretischen Ansichten, welche mich bei ihrer Untersuchung geleitet haben, ohne zu behaupten, dass sie der richtige Ausdruck derselben oder auch nur günstiger für das Verständniss der Versuche als jede andere Hypothese wären.

Tereben.

Das Tereben bildet sich bei der Wirkung gewisser Säuren auf das Terpentinöl als zufälliges Product. Bei der Bereitung des künstlichen Camphers verbindet es sich mit der Chlorwasserstoffsäure und bildet damit den flüssigen Rückstand.

Um es in Menge und leicht zu bereiten, muss man concentrirte Schwefelsäure auf Terpentinöl in einem Destillationsapparate reagiren lassen. Die beiden Körper werden langsam gemengt und ihr Zusammentreffen bewirkt eine hohe Steigerung der Temperatur. Die entwickelte Wärme reicht hin, um eine ziemlich beträchtliche Portion von sich auf diese Weise bildendem Tereben übergehen zu lassen, und sie ist gross genug, um die Entzündung der Oeldämpfe zu bewirken, wenn man etwas grosse Massen von Oel und Säure anwendet. Wenn diese frei-

willige Destillation aufhört, erhitzt man die Retorte und sammelt die Producte, welche sich über 210 oder 220° verflüchtigen. Ueber diese Temperatur hinaus würden sie mit Colophen gemengt sein, von dem ich bald sprechen werde. Es entwickeln sich sehr grosse Mengen von schwefliger Säure während der Operation. Ich werde später auf diese Bereitung zurückkommen und die Theorie derselben angeben.

Das in dem Recipienten gesammelte ölige Product wird von Neuem mehreren Behandlungen mit Schwefelsäure unterworfen, welche das noch nicht veränderte Terpentinöl zerstört, und es muss ihm endlich die schweflige Säure durch kohlensaures Kali und das Wasser durch Chlorcalcium entzogen werden. Kein chemisches Mittel kann den Augenblick anzeigen, wo bei dieser Reihe von Operationen das ganze Terpentinöl verschwunden ist. Die einzige Leiterin in diesem Falle ist die Beobachtung des Rotationsvermögens der erhaltenen Substanz. Man hört auf, wenn es ganz verschwunden ist, weitere Wirkungen würden das Product nicht mehr modificiren.

Es gäbe noch ein anderes Verfahren, um Tereben zu erhalten, wenn man sich auf die Reinheit der angewandten Substanzen verlassen könnte und nicht die Veränderung zu fürchten brauchte, welche Alkalien bei hoher Temperatur auf diesen Körper ausüben, wenn er sich im Entstehungsmomente befindet. (Man sehe den Artikel *Terebilen.*) Man könnte, wie Soubeiran und Capitaine es gemacht haben, die Rückstände von der Bereitung des festen künstlichen Camphers über Kalk destilliren. Man kennt aber kein Mittel, diese Rückstände von dem darin in Auflösung gehaltenen festen Campher zu reinigen. Ich meinestheils bediente mich sorgfältig geleiteter Destillationen und der Frostgemenge, um die beiden Körper zu scheiden, und es war mir nach diesen Proben immer möglich, in meinen Resultaten die Anwesenheit des festen Camphers nachzuweisen. Ich wurde selbst veranlasst, aus diesen Versuchen zu schliessen, dass sich der flüssige Campher, wenigstens zum Theil, in festen Campher umwandeln kann, während das Gegentheil blos unter gewissen Umständen stattfindet. Uebrigens muss der Einfluss des Kalkes auf die Basis des künstlichen flüssigen Camphers und auf die des festen derselbe sein. Nun ist es aber gewiss, wie Soubeiran und Capitaine

nachgewiesen haben, dass der letztere unter diesem Einflusse in seiner Molecülärconstitution verändert wird, weil sein Rotationsvermögen, welches einen gewissen negativen Werth hat, wenn er im Campher mit Chlorwasserstoffsäure verbunden ist, ganz verschwindet, sobald man ihn durch Kalk abgeschieden hat. Ausserdem beschäftigte ich mich mit ganz isomerischen Substanzen, und man kann nur in so weit sich auf ihre Identität verlassen, als sie aus denselben Quellen entspringen, auf welche dieselben Einflüsse sich äussern. Man muss daher, um gewiss zu sein, dass man Tereben hat, d. h. das Resultat einer directen Molecülärveränderung des Terpentinöles, es als Resultat einer einfachen Reaction, dergleichen die ist, durch welche ich es bereiten lehrte, sammeln.

Das Tereben hat einen ziemlich angenehmen Geruch, wenn es nicht mit Schwefel verunreinigt ist. Er erinnert durchaus nicht an den des Terpentinöles und gleicht vielmehr dem des Thymians. Diese Eigenschaft und seine leichte Bereitung bewirken, dass es zu gewissem Gebrauche vortheilhaft das Oel ersetzen könnte, dessen hauptsächlichste Eigenschaften es besitzt, ohne dessen widrigen Geruch zu haben.

Der Siedepunct des Terebens ist gleich mit dem des Terpentinöles. Seine Dichtigkeit im flüssigen Zustande beträgt bei 8° 0,864, d. h. sie ist gleich der des Oeles. Eben so ist es mit der Dichtigkeit des Dampfes.

Temperatur der Wage	11°
Luftdruck während des Tarirens	751 Milligr.
Temperatur des Dampfes (beobachtet)	220°
Luftdruck beim Verschliessen des Ballons	749
Gewichtsüberschuss des mit Dampf angefüllten Ballons	595 Milligr.
Rauminhalt des Ballons	281 Cubikcent.
Im Ballon zurückbleibende Luft	2,5 —
Gewicht des Litre Dampf	6,256
Dichtigkeit, auf die Einheit der Luft bezogen	4,812.

Das Tereben ist mit dem Terpentinöl isomerisch. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Analysen bestimmt:

	I.	II.		Gef. I.	II.	Ber.
ngew. Subst.	255	211		H = 11,57	11,40	H_{32} = 11,5
Vasser	266	217		C = 88,51	88,47	C_{20} = 88,5
ohlensäure	817	668	Uebersch.	— 0,08	Verlust + 0,13	
				100,00	100,00	100,0.

Die Rotation des Terebens hört ganz auf bei einer ziemlich trächtlichen Dicke der Schicht, durch welche sie beobachtet urde.

Ich will bei diesem Körper die Bemerkung machen, wie itzlich bei dieser Untersuchung isomerischer Körper mir die igenschaft gewesen ist, dass gewisse unter ihnen die Polaritionsebene unter verschiedenen Winkeln ablenken. Bei den omerischen Körpern und in gewissen Fällen ist die Wage von inem Nutzen, und dieses Mittel der quantitativen Analyse, elches das einzige ist, das die Chemie besitzt, wenn nicht ein as Gegenstand der Untersuchung ist, verlässt uns völlig.

Chlorwasserstoff-Terebene.

Es giebt zwei Chlorwasserstoff-Terebene, das, welches an direct erhält, wenn man Chlorwasserstoffsäure in Tereben nleitet, und das, welches sich bei der Bereitung des künstlien Camphers als zufälliges Product bildet.

Einfachchlorwasserstoff-Tereben.

Dieses ist ein äusserst flüssiger Körper, dessen Dichtigkeit i 20° 0,902 beträgt und dessen Geruch sehr an den des Tebens erinnert, aber etwas Campherartiges hat, welches den ückständen des künstlichen Camphers angehört. Es hat eine hr einfache Zusammensetzung. Es enthält auf 4 Vol. Terendampf 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure, d. h. die Hälfte wener Säure als der feste und flüssige Campher. Seine Zusamensetzung wird durch folgende Analysen bestimmt:

	I.	II.	Gef. I.	II.	Ber.
ngew. Subst.	274,3	311,0	H = 10,68	10,68	H_{33} = 10,53
Vasser	264	299,5	C = 78,27	78,29	C_{20} = 78,16
ohlensäure	776	880,0	Cl = 11,05	11,03	Cl = 11,31
			100,00	100,00	100,00.

Seine Formel ist $C_{20}H_{32}$ + ClH. Es besitzt kein Rotaonsvermögen.

Doppeltchlorwasserstoff - Tereben.

Dieser Körper ist der flüssige Rückstand von der Bereitung des künstlichen Camphers, dessen Dichtigkeit nach Soubeiran und Capitaine 1,017 betrug und dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$$

dargestellt wird.

Diese Chemiker fanden bei dieser Substanz, wenn sie mit der Menge von Campher gemengt ist, die man ihr nicht entziehen kann, eine Rotation von —19,920° in 100 Millim. und auf eine Dichtigkeit von 1. Soll diese Abweichung von dem festen Campher herrühren, welcher in dem angewandten flüssigen Campher aufgelöst ist, was letzterem ein Rotationsvermögen von 0° geben würde, so muss man annehmen, dass der flüssige Campher 0,58 seines Gewichts festen Campher zurückhält. Die von mir angestellten Versuche zur völligen Abscheidung dieser beiden Körper lassen mich glauben, dass dem so sein kann, selbst unter den Umständen, in denen Soubeiran und Capitaine sich befanden. Ich nahm flüssigen Campher, aus dem der feste Campher bei einer Temperatur von — 15° sich ausgeschieden hatte, destillirte ihn zu 3 verschiedenen Malen und schnell, und immer konnte ich am Ende der Operation in dem horizontalen Theile einer in Gestalt eines U gekrümmten Röhre, welche mir als Recipient diente, eine gewisse Menge festen Camphers abscheiden, dessen Gewicht ungefähr 0,39 der ursprünglichen Flüssigkeit betrug. Es fragt sich demnach, ob es nicht wahrscheinlich ist, dass der in den anderen Theilen der Uförmigen Röhre gesammelte flüssige Campher noch 0,19 von der ursprünglichen Gewichtsmenge an festem Campher enthalten könnte. Ausserdem beobachteten Soubeiran und Capitaine einen flüssigen Campher, der nur bei — 10° erstarrt war. Nun hat mir aber bis jetzt keine Terebenverbindung Rotationsvermögen gezeigt, eben so wenig wie die anderen von der Moleculärveränderung des Terpentinöles herrührenden Substanzen. Ich kann daher aus diesen Thatsachen, wie mir scheint, und dieser Betrachtung schliessen, dass das Doppeltchlorwasserstoff-Tereben oder der flüssige Campher kein Rotationsvermögen hat.

Bromwasserstoff-Tereben.

Das Einfachbromwasserstoff-Tereben ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit bei 24° 1,021 beträgt. Sein Geruch, der etwas campherartig ist, erinnert an den des Terebens. Es wird durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in Tereben bereitet, worauf man das Product mit Kreide und, um den Säureüberschuss wegzubringen, mit thierischer Kohle und Chlorcalcium behandelt. Diese drei Operationen können auf einmal vorgenommen werden, indem man rohes Bromwasserstoff-Tereben durch Schichten dieser Substanzen gehen lässt, welche in einer geraden, an ihrem untern Theile ausgezogenen Röhre sich befinden, an deren Ausgange man etwas Amianth anbringt *). Das Einfachbromwasserstoff-Tereben hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.		Gef. I.	Gef. II.		Ber.
Angew. Subst.	181,7	234	H =	9,65	9,42	H_{38} =	9,25
Wasser	151,0	199	C =	68,68	68,59	C_{20} =	68,74
Kohlensäure	451,0	580	Br =	21,67	21,99	Br =	22,01
				100,00	100,00		100,00.

Sein Rotationsvermögen ist gleich Null, wenigstens in der geringen Dicke, in der ich es beobachten konnte. Es verändert sich nach einer gewissen Zeit an der Luft und färbt sich.

Das *Doppeltbromwasserstoff-Tereben* wird erhalten, wenn man Bromwasserstoffsäure in Terpentinöl leitet. Es bilden sich Krystalle von Bromwasserstoff-Camphen, welche man durch Filtriren bei einer niedrigen Temperatur abscheidet. Jedoch erfolgt, eben so wie bei dem flüssigen Campher, diese Abscheidung der zwei Bromwasserstoff-Terebene nur unvollständig, wegen der grossen Löslichkeit des krystallisirbaren Körpers in dem Bromwasserstoff-Tereben. Es ist auch sehr schwierig, eine constante Verbindung zu erhalten, wegen der geringen Menge von Bromdampf, welchen die Bromwasserstoffsäure immer mit sich fortreisst **) und der in der Flüssigkeit Bromtereben bildet. Auch

---

*) Diese Behandlung muss mit allen Substanzen dieser Art vorgenommen werden. Ich werde darauf nicht wieder zurückkommen, sie macht einen wesentlichen Theil jeder Bereitung aus.

**) Ein vortreffliches Mittel, ganz reine Bromwasserstoffsäure zu erhalten, besteht darin, dass man Terpentinöl mit Brom behan-

zeigen die Analysen, welche auf die Formel $C_{20}H_{32}, Br_2H_2$ nach Analogie des flüssigen Camphers leiten mussten, immer einen Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff.

			Sollte enthalten
Angewandte Substanz	370	H = 7,53	H_{34} = 7,78
Wasser	252	C = 54,04	C_{20} = 56,15
Kohlensäure	722	Br = 38,43	Br_2 = 36,07
		100,00	100,00.

Das analysirte flüssige Bromwasserstoff-Tereben war gegen — 10° völlig fest. Es war bei einer Temperatur von — 2 oder — 3° erhalten worden und hielt wahrscheinlich fast die Hälfte seines Gewichts festes Bromwasserstoff-Tereben zurück.

Bei 21° beträgt die Dichtigkeit dieses Körpers 1,279. Um sein Rotationsvermögen beobachten zu können, muss man ihm zum Theil seine dunkle Farbe durch Behandlung mit thierischer Kohle entziehen. Das Rotationsvermögen in Beziehung auf den rothen Strahl beträgt — 0,15258, was für die Basis des flüssigen Bromwasserstoff-Terebens, wenn es rein wäre, ein Rotationsvermögen gleich — 0,23994 vermuthen lässt. Nimmt man dagegen an, dass diese Basis kein Rotationsvermögen hat, so müsste die Menge des festen Bromwasserstoff-Terebens sich in der Flüssigkeit auf 0,553 des Gesammtgewichtes belaufen. Diese Hypothese ist sehr wahrscheinlicher Weise richtig, wegen der Leichtigkeit, mit der diese Flüssigkeit bei der geringsten Temperaturerniedrigung unter 0° gerinnt.

Das Doppeltbromwasserstoff-Tereben erleidet an der Luft keine Veränderung und scheint diesem Agens eben so gut wie der flüssige Campher zu widerstehen.

Jodwasserstoff-Terebene. Einfachjodwasserstoff-Tereben.

Man erhält es durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure *)

---

delt, und noch besser Tereben, welches weniger von dem sauren Gase absorbirt. Es bildet sich Terpentinölbromür oder Bromtereben, und das Bromwasserstoffgas entweicht völlig farblos, so lange der nicht angegriffene organische Körper im Ueberschusse vorhanden ist. Wenn dagegen das Brom anfängt, das Terpentinöl oder Tereben zu sättigen, so färbt sich das Gas ziemlich stark roth.

*) Die Bereitung der Jodwasserstoffsäure auf die bekannte Weise

Tereben. Das Gas wird unter Wärmeentwickelung absor-
irt und man hat nach dem Sättigen eine dunkelrothe Flüssigkeit,
elche ohne Zweifel Jod in Auflösung hält, denn wenn man den Ue-
erschuss von Säure und das Wasser durch Kreide und Chlorcal-
ium abgeschieden, so giebt diese Flüssigkeit bei der Analyse:

H = 7,83
C = 58,67
J = 35,50.

Diess leitet, wenn man die Anwesenheit von 2 bis 3 p. C.
od annimmt, auf die Formel $C_{20} H_{32}, JH$. Uebrigens bleibt bei
er Behandlung dieses Körpers mit schwacher Kalilauge oder
erdünntem Alkohol, Quecksilber und mit allen Körpern, wel-

---

t entweder sehr unbequem oder kostspielig. Da ich grosser Men-
en dieses Gases bedurfte, so nahm ich meine Zuflucht zu einem
erfahren, welches dieselbe sehr rein und mit vieler Regelmässig-
eit giebt. Es besteht darin, dass man sich zuerst eine Auflösung
on Jodwasserstoffsäure verschafft, indem man kleine Mengen von
hosphor und Jod in den vorgeschriebenen Verhältnissen mengt und
uf das Product der Reaction Wasser giesst. In diese Flüssigkeit
ringt man in denselben Verhältnissen und besonders das Jod und den
hosphor, welche man anwenden will, wobei man jedoch das Jod
twas im Ueberschusse hält. Das Jod löst sich in der Jodwasser-
toffsäure auf, greift den Phosphor langsam an, und das erzeugte Jo-
ür wird zerstört je nach dem Maasse, dass es sich bildet. Man hat
einen sehr regelmässigen Strom von völlig farblosem Gase, der
ber erst einige Minuten später beginnt, nachdem die Substanzen zu-
ammengebracht worden sind, weil das Wasser anfangs die sich
ldende Jodwasserstoffsäure absorbirt. Man braucht erst gegen das
nde der Operation Wärme anzuwenden, und alsdann verflüchtigt
ch jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff, welcher die Röhren
erstopfen würde, wenn man die Bereitung nicht in einer Retorte
ornähme. Wenn man einer grossen Menge Gas bedarf, muss man
iel Wasser in die Retorte bringen, indem die erhaltene Auflösung
on Säure zur Erzeugung einer fast unbegrenzten Menge von Gas
ienen kann.

Nach einem eintägigen Zusammensein mit dem Jodwasserstoff-
as wandeln sich die Korkstöpsel in einen schwarzen, rauchenden,
ast flüssigen Brei um. Auch muss man die Stöpsel, welche dazu
ienen sollen, Apparate zu verschliessen, die zu einem langwieri-
en Gebrauche bestimmt sind, ehe man sich ihrer bedient, in ge-
chmolzenen Kautschuk tauchen und, so oft man kann, Kautschuk-
öhren anwenden.

che ihm das blos aufgelöste Jod entziehen, eine farblose Flüssigkeit von einem sehr angenehmen Camphergeruch zurück, deren Dichtigkeit bei 21° 1,084 beträgt und deren Zusammensetzung mit der durch die vorhergehende Formel bestimmten zusammentrifft.

	I.	II.	Gef. I.	Gef. II.	Ber.
Angew. Subst.	311	255,3	H = 8,21	8,07	H_{38} = 8,14
Wasser	230	186,0	C = 60,94	60,80	C_{20} = 60,59
Kohlensäure	685	561,0	J = 30,85	31,13	J = 31,27
			100,00	100,00	100,00.

Dieses Jodwasserstoff-Tereben verändert sich sehr schnell an der Luft, indem es sich dunkelroth färbt.

Das Rotationsvermögen dieses Körpers ist gleich Null.

Das Doppeltjodwasserstoff-Tereben kann nur als Gemenge mit Jodwasserstoff-Camphen erhalten werden, denn wenn man Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl leitet, so erhält man eine Flüssigkeit, welche selbst bei niedriger Temperatur keine Krystalle giebt. Da jedoch die Zusammensetzung des Gemenges genau durch die Formel

$$C_{20}H_{32}, J_2H_2$$

dargestellt wird, so geht daraus hervor, dass das Doppeltjodwasserstoff-Tereben dieselbe Zusammensetzung hat, weil die beiden Körper, die es ausmachen, das Jodwasserstoff-Camphen und das Jodwasserstoff-Tereben isomerisch sind wie die beiden künstlichen Campherarten, der flüssige und der feste. Ich werde bei dem Artikel Jodwasserstoff-Camphen auf diesen Körper zurückkommen.

Chlortereben.

Bei der Behandlung des Terebens mit Chlor erhält man in Folge einer anfangs sehr lebhaften Reaction, die aber nur sehr langsam und allein unter dem Einflusse eines längern Gasstromes sich endigt, einen klebrigen Körper, der, wenn ihm das Chlor entzogen wird, farblos ist. Er besitzt einen eigenthümlichen anhaltenden Geruch, welcher an den des Camphers erinnert. Um diesen Körper ganz farblos zu erhalten, muss man durch das Tereben einen äusserst langsamen Chlorstrom leiten, zugleich die Flüssigkeit abkühlen und nachher die Geschwin-

digkeit des Chlorstromes vermehren, wenn die Sättigung beginnt. Die Wirkung hört unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes in der Flasche auf, worin man das Chlortereben aufbewahrt. Die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ist selbst dann stark genug, um eine Explosion befürchten zu lassen, wenn man die Flasche nicht von Zeit zu Zeit öffnet. Chlorwasserstoffsäure erzeugt sich auch in grosser Menge, während das Chlor durch das Tereben geht. Die Dichtigkeit des Chlorterebens bei 15° beträgt 1,360.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{24}Cl_8$ ausgedrückt.

			Gef.			Ber.
	I.	II.	I.	II.		
Angew. Subst.	190	405	H = 4,67	4,79	H_{24} =	4,51
Wasser	80	172	C = 44,12	44,44	C_{20} =	44,35
Kohlensäure	303	651	Cl = 51,21	50,86	Cl_8 =	51,14
			100,00	100,00		100,00.

Das Chlortereben entsteht daher aus dem Tereben, indem 8 At. Chlor 8 At. Wasserstoff substituirt werden. Sein Rotationsvermögen ist gleich Null.

Wenn man das Chlortereben bei zunehmender und gehörig geleiteter Temperatur erhitzt, so wird es schwarz, entwickelt viel Chlorwasserstoffsäure und lässt eine grosse Menge einer farblosen Flüssigkeit überdestilliren, wenn man langsam zu Werke geht. Im entgegengesetzten Falle aber ändert es zu verschiedenen Epochen der Destillation sein Aussehen, indem es von der reinen Rosenfarbe zum Indigblau und Schwarzbraun durch alle dazwischen liegende Farben übergeht und endlich die Farbe annimmt, welche die Rückstände von der Bereitung des künstlichen Camphers besitzen. In der Retorte bleibt vollkommen reine Kohle zurück.

Dieser Versuch ist nicht einfach. Die Producte der Destillation sind 1) unverändertes Chlortereben, durch die Chlorwasserstoffsäure mit fortgerissen; 2) ein neuer Körper, das Einfachchlortereben; 3) Chlorwasserstoff-Tereben.

Einfachchlortereben.

Wenn man diese Destillation über Wasser vornimmt, welches eine hinreichende Menge von Kali enthält, um die Chlor-

wasserstoffsäure zurückzuhalten, so ist die in den Recipienten übergehende Flüssigkeit nach dem Trocknen mit Chlorcalcium Einfachchlortereben, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{20}H_{28}Cl_4$ ausgedrückt wird.

	Gef.				Ber.	
	I.	II.	I.	II.		
Angew. Subst.	312,7	300	H = 6,85	6,80	H_{28} =	6,76
Wasser	193,0	184	C = 59,11	59,12	C_{20} =	59,07
Kohlensäure	668,0	641	Cl = 34,04	34,08	Cl_4 =	34,17
			100,00	100,00		100,00.

Man sieht, dass die Zusammensetzung dieses Körpers durch Tereben dargestellt wird, worin 4 At. Wasserstoff blos durch 4 At. Chlor ersetzt sind. Seine Erzeugung lässt sich durch die Formel

$$3(C_{20}H_{24}Cl_8) = C_{20} + 2(C_{20}H_{28}Cl_4) + 16(HCl)$$

erklären.

Wenn man jetzt diesen Körper destillirt, so erhält man noch Kohle als Rückstand, Chlorwasserstoffsäure und eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung sich der des Doppeltchlorwasserstoff-Terebens nähert, und diess kraft der Formel:

$$4(C_{20}H_{21}Cl_4) = C_{20} + 3(C_{20}H_{32}, Cl_2H_2) = 10(ClH).$$

Wenn man das Chlortereben schnell destillirt, so bildet sich dieses Doppeltchlorwasserstoff-Tereben wahrscheinlich sogleich, was die Färbung des destillirten Productes, welche der der Rückstände des künstlichen Camphers analog ist, erklärt, und man begreift leicht, dass sich das Chlortereben so in der Hitze zersetzt, kraft der Formel:

$$2(C_{20}H_{24}Cl_8) = C_{20} + C_{20}H_{32}, Cl_2H_2 + 14(ClH).$$

Das Einfachchlortereben hat bei einer Temperatur von 20° eine Dichtigkeit gleich 1,137.

Bromtereben.

Das Brom reagirt auf das Tereben auf dieselbe Weise wie das Chlor, indem es als Producte Bromwasserstoffsäure in grosser Menge und eine zähe, stark roth gefärbte Flüssigkeit giebt, welche die thierische Kohle zum Theil entfärbt. Diese Flüssigkeit ist Bromtereben, dessen Dichtigkeit bei 20° 1,978 beträgt. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

			Gef.		Ber.
	I.	II.	I.	II.	
Angew. Subst.	471,5	511,8	H = 2,94	2,97	H_{24} = 2,68
Wasser	126,0	138,0	C = 27,63	27,84	C_{20} = 27,36
Kohlensäure	471,0	515,0	Br = 69,43	69,19	Br_8 = 69,96
			100,00	100,00	100,00.

Behandelt man das Bromtereben in der Wärme, so verhält es sich auf eine dem Chlortereben ganz analoge Art. Nur zersetzt sich bei Zutritt der Luft Bromwasserstoffsäure und es wird etwas Brom frei, welches hinreichend ist, um das Product der Destillation zu verändern. Es bleibt Kohle als Rückstand.

Wahrscheinlich bildet sich bei dieser Operation ein dem Einfachchlortereben analoger Körper von der Formel $C_{20} H_{28} Br_4$, welcher durch seine Zersetzung Kohle, Bromwasserstoffsäure und Doppeltbromwasserstoff-Tereben $C_{20} H_{32}$, $Br_2 H_2$ giebt.

Die Wirkung des Jods auf das Tereben ist nicht so einfach wie die des Chlors und des Broms. Wenn man Jod in Tereben bringt, so erhitzt sich die Flüssigkeit, und bei einem Ueberschusse von Tereben ist das Resultat eine dunkelgrüne undurchsichtige Flüssigkeit, in der das Jod entweder blos in dem Tereben aufgelöst, oder, wenn es verbunden ist, sich mit den Elementen des Terebens vereinigt hat, ohne dasselbe zu verändern. Denn es findet kein Absatz von Kohle statt und es hat sich auch keine Jodwasserstoffsäure entwickelt. Wenn man einen Ueberschuss von Jod hineinbringt und erwärmt, so hat man alsdann Jodwasserstoffsäure und eine sehr zähe Flüssigkeit, welche zugleich mit Jod überdestillirt, ihre schwarze Farbe beim Zusammentreffen mit dem Kali verliert, sich aber mit einer sehr grossen Geschwindigkeit verändert. Es fragt sich, ob diess die Verbindung $C_{20} H_{24} O_8$ ist. Meine Analysen gestatten nicht, diess zu entscheiden.

Terebenhydrat.

Dieser Körper scheint sich nicht unter den Umständen zu bilden, unter deren Einflusse sich das Terpentinölhydrat erzeugt. Ich setzte zwei Flaschen, von denen die eine Wasser und Tereben, die andere Wasser und Terpentinöl enthielt, neben einander. Nach 10 Monaten enthielt die Flasche, worin sich das Terpentinöl befand, den Körper, der, wie **Dumas** fand, Ter-

pentinölhydrat ist. Nichts Aehnliches war in der Flasche mit dem Tereben vorgegangen, dieses war blos etwas gelb geworden, wahrscheinlich wegen Anwesenheit von Luft.

Bei der Untersuchung, welche ich über die Eigenschaften des Terebens angestellt habe, betrachtete ich diesen Körper immer als identisch mit der Basis des künstlichen flüssigen Camphers. Man könnte annehmen, dass dem nicht so ist, weil ich keinen directen Beweis für diese Identität habe geben können. Wenn man jedoch auf diese beständige Abwesenheit jeder krystallinischen Verbindung in der Reihe der sich dem Tereben anschliessenden Körper, auf die Analogie der Umstände, unter denen dieses und die Base des flüssigen Camphers sich erzeugen, so wie endlich auf die vollkommene Identität achtet, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften dieser beiden Körper und ihren Verbindungen besteht, so wird man, glaube ich, meine Hypothese unbedenklich annehmen. Sie stellte sich mir gleich anfangs dar und gegen sie hat sich seitdem bei den zahlreichen Gelegenheiten, bei denen ich sie bestätigen konnte, kein Widerspruch gezeigt.

Im Falle man glauben sollte, dass diese Ansichten nicht richtig wären, so muss man das Tereben als ein künstliches ätherisches Oel betrachten, welches eine doppelt so grosse Sättigungscapacität als das Terpentinöl besitzt und eine viermal so grosse als das Citronenöl. Die Erzeugung eines Körpers dieser Art durch chemische Agentien wäre eine Thatsache, die noch nicht ihres Gleichen in der organischen Chemie hat.

Ich werde auch ferner noch meine Versuche nach der Hypothese darstellen, durch die ich sie bis jetzt mit einander in Verbindung gebracht habe. Ist sie falsch, so lässt sie sich in allen Fällen leicht berichtigen.

Camphen.

Das Camphen ist die Basis des künstlichen festen Camphers. Dumas, Soubeiran und Capitaine haben angenommen, dass diese Basis identisch mit dem Terpentinöl selbst sei, indem die letzteren sich besonders auf die Gleichheit des Rotationsvermögens dieser Substanzen stützen. Das Camphen ist niemals aus seinen Verbindungen isolirt worden, und diess lässt sich leicht begreifen, weil jedes Mal, wenn das Terpen-

nöl mit irgend einem Körper in Verbindung tritt und man es
raus entwickeln will, es eine Molecülärveränderung erleidet und
Körper umgewandelt wird, die mit demselben isomerisch sind.

Das Chlorwasserstoff-Camphen ist der künstliche Campher,
ssen Eigenschaften und Zusammensetzung von **Dumas**, **Biot**,
oubeiran, **Capitaine** u. s. w. untersucht worden und ge-
hrig bekannt sind.

Salpetersäure greift es schwierig an, wobei sich ein kry-
allinischer weisser Körper erzeugt, welcher mit den Basen
elb gefärbte Verbindungen bilden kann.

Bromwasserstoff-Camphen.

Leitet man Bromwasserstoffsäure bis zur völligen Sättigung
Terpentinöl, so erhält man eine dunkel gefärbte, wegen der
rin aufgelösten freien Bromwasserstoffsäure rauchende Flüs-
gkeit. Lässt man diesen Ueberschuss von Säure sich an der
uft entwickeln, so setzen sich nach kurzer Zeit einige Kry-
alle ab. Will man aber dieselben in beträchtlicher Menge ha-
n, so muss man die Flüssigkeit bis auf einige Grade unter
em Nullpuncte erkalten und die Krystalle bei dieser Tempera-
r abtropfen lassen. Man erhält auf diese Weise eine grös-
re Gewichtsmenge derselben als die des zur Operation ange-
andten Oeles betrug. Um sie völlig zu reinigen, muss man
e auspressen, in Alkohol auflösen und nach dem Krystallisi-
n nochmals stark pressen. Nach diesen Behandlungen ist das
romwasserstoff-Camphen ganz rein. In diesem Zustande gleicht
völlig dem künstlichen festen Campher. Es hat den Geruch,
s Aussehen und die Krystallform desselben. Seine Zusammen-
tzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

	I.	II.		I.	II.		Berechnet.
ngew. Subst.	269	353,7	H =	7,94	7,97	H_{34} =	7,81
asser	192	254	C =	56,05	56,05	C_{20} =	56,24
ohlensäure	545	716	Cl =	35,99	35,98	Br_2 =	35,95
				100,00	100,00		100,00.

Die weingeistige Auflösung dieses Körpers färbt sich roth
n der Luft in Folge einer Modification, deren Resultat ist, dass
ine gewisse Menge von Brom frei wird. Das Chlorwasserstoff-
amphen erhält sich unter denselben Umständen unverändert.
as Camphen hat in dem Bromwasserstoff-Camphen sein Rota-

tionsvermögen behalten, oder zum Wenigsten habe ich es gleich — 0,4264 statt — 0,43 gefunden. Dieser Unterschied liegt innerhalb der Grenzen des Irrthumes, den man begehen kann. Folgendes sind die Details der Operation:

Weingeistige Auflösung von Bromhydrat-Tereben, dessen wägbare Menge	$\varepsilon = 18{,}41$
Dichtigkeit (bei 21°) dieser Auflösung	$\delta = 0{,}864$
Rotationsvermögen in Bezug auf den gelben Strahl und in 100 Mm. der Auflösung	$\alpha = -4{,}20°$
Rotationsvermögen des Bromwasserstoff-Camphens	$(\alpha) = -0{,}2282$
Rotationsvermögen des Camphens	$= -0{,}4264.$

Jodwasserstoff-Camphen.

Wenn man Jodwasserstoff in Terpentinöl leitet, so erhält man eine dunkelroth gefärbte, rauchende und sehr dichte Flüssigkeit. Dieser Körper setzt, wenn ihm die darin enthaltene Säure durch Kreide und das Wasser durch Chlorcalcium entzogen wird, keine Krystalle bis einige Grade unter dem Nullpuncte ab. Er hält Jod aufgelöst, wodurch er so stark gefärbt wird, wie seine Analyse beweist:

Angewandte Substanz	652	H	= 6,14
Wasser	361	C	= 43,55
Kohlensäure	1026	J	= 50,31
			100,00,

was ausdrückt, dass er blos 2—3 Hunderttheile Jod aufgelöst hält. Denn bei der Behandlung mit Kalilauge, verdünntem Alkohol oder Quecksilber wird er völlig entfärbt und giebt alsdann bei der Analyse Resultate, welche, wie man sehen kann, mit der Formel $C_{20}H_{32}, H_2J_2$ übereinstimmen.

	I.	II.		I.	II.		Ber.
Angew. Subst.	367	439,5	H	= 6,35	6,56	H_{34}	= 6,4
Wasser	210	260	C	= 45,99	46,36	C_{20}	= 46,0
Kohlensäure	610	737	J	= 47,66	47,80	J_2	= 47,6
				100,00	100,00		100,0.

Dieser Körper zersetzt sich sehr schnell an der Luft, indem er sich stark färbt und ganz schwarz wird, in Folge der Absorption von Sauerstoff. Es setzt sich Jod ab. Kali entzieht

ihm allmählig seine Säure, aber niemals völlig, selbst nach mehreren Destillationen nicht.

In der Hitze erfolgt die Zersetzung dieses Körpers sehr schnell. Schon bei einer schwachen Wärme färbt er sich und giebt nachher eine sehr dichte Flüssigkeit, welche zugleich mit dem Jod in den Recipienten übergeht. Es erzeugt sich auch Jodwasserstoffsäure.

Die Dichtigkeit dieses Jodwasserstoff-Camphens beträgt bei 15° 1,5097. Sein Rotationsvermögen kann nicht mit grosser Genauigkeit beobachtet werden, wegen der Geschwindigkeit, mit der es seine Durchsichtigkeit verliert, indem es sich an der Luft verändert. Ich fand sein Rotationsvermögen fast gleich — 0,159 für den gelben Strahl.

Dieser Körper kann offenbar nur als ein Gemenge von Jodwasserstoff-Camphen und Doppeltjodwasserstoff-Tereben betrachtet werden, wegen der Analogie der Wirkung, welche zwischen der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure besteht. Man muss daher entweder annehmen, dass das Jodwasserstoff-Camphen bei einer Temperatur von —1 oder — 2° flüssig ist, oder dass, wenn es fest ist, es in dem Doppeltjodwasserstoff-Tereben löslich genug ist, um darin dieser Temperatur völlig zu widerstehen. Diese zweite Hypothese ist wahrscheinlich nicht richtig, erstens wegen der geringen Menge von Tereben, welches unter den gewöhnlichen Umständen die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure bei der Reaction auf Terpentinöl geben, und sodann, weil ich mich überzeugt habe, dass der Körper, welchen man durch Destilliren des festen Terpentincamphers über Kalk erhält, keine feste Verbindung mit Jodwasserstoffsäure giebt, während er durch Absorption von Chlorwasserstoffsäure gerinnt.

Auf jeden Fall ist es ganz klar, dass die Zusammensezzung des Jodwasserstoff-Camphens, welche in diesem Gemenge vorkommt, durch die gegebenen Zahlen dargestellt werden muss.

Chlorcamphen.

Ich unterwarf das Chlorwasserstoff-Camphen oder den künstlichen Campher der Wirkung des Chlors und ich konnte erst nach langer Zeit eine Wirkung zwischen diesen beiden Körpern wahrnehmen. So langsam sie jedoch sich erzeugt, so ist

sie doch vollständig, indem sie eine wahrscheinlich farblose, aber durch das anwesende Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit bildet. Während der Operation bleiben die Apparate immer mit Chlor angefüllt, woraus erhellt, dass, wenn eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure stattfindet, sie sehr gering ist. Es ist nicht immer leicht, ein flüssiges Product zu erhalten, indem dieses äusserst leicht, selbst in der Chloratmosphäre, worin es sich befindet, zersetzt wird. Diese Zersetzung erfolgt aber ohne den Einfluss dieses Gases weit schneller. Die Flüssigkeit wandelt sich in einen krystallisirbaren Körper von schwachem Geruche um, welcher an Reinetten erinnert, und von einem Aussehen, das dem künstlichen Campher genau gleicht. Zugleich bildet sich beinahe mit Explosion Chlorwasserstoffgas, welches mit Chlor gemengt entweicht.

Die Zusammensetzung des erwähnten festen Körpers, welcher Chlorcamphen ist, wird durch folgende Formel ausgedrückt:

	I.	II.		I.	II.		Ber.
Angew. Subst.	244	242	$H =$	4,78	4,81	$H_{24} =$	4,51
Wasser	105	105	$C =$	44,28	44,24	$C_{24} =$	44,35
Kohlensäure	389	387	$Cl =$	50,94	50,95	$Cl_8 =$	51,14
				100,00	100,00		100,00.

Um sich von den Umständen *) Rechenschaft zu geben, unter denen sich dieses sonderbare Product bildet, muss man sich denken, dass das Chlor auf die Basis des künstlichen Camphers reagirt hat, ohne die Verbindung, welche

*) Die Analogie der Eigenschaften, welche zwischen dem natürlichen und dem künstlichen Campher beobachtet worden ist, veranlasste mich, um die untersuchten Thatsachen zu verstehen, die Wirkung des Chlors auf den erstern zu versuchen. Das Gas schmilzt den Campher. Die Flüssigkeit hat eine kaum 1 übersteigende Dichtigkeit und ein Rotationsvermögen nach rechts von $+15°$ bis $+18°$ in 47 Mm. Sie entwickelt Chlor und stellt bei gewöhnlicher Temperatur den mit Rotationsvermögen begabten gewöhnlichen Campher wieder her. Am Sonnenlichte explodirt die ihn enthaltende Flasche und es bildet sich ebenfalls Campher. Chlorwasserstoffsäure erzeugt dieselbe Wirkung, aber das Rotationsvermögen des flüssigen Productes beträgt bei derselben Dicke nur $+11°$. Ich konnte diese Rotationen nicht genau beobachten, indem die Krystallflaschen, in die ich diese Substanzen bringen musste, schon für sich eine Wirkung auf die Polarisationsebene äusserten.

$C_{20}H_{24}Cl_8, Cl_2H_2$

;eworden ist, zu zerlegen, und es haben sich bei der Operation Cl_8H_8 gebildet, welche sich mit dem überschüssigen Chlor ntwickelt haben. Diese Verbindung, welche die beobachtete 'lüssigkeit ist, zersetzt sich, wenn man sie dem Einflusse gevisser physischer Umstände, die ich nicht bestimmen kann, entieht und wenn man sie an die Luft bringt. Sie bewirkt alsann eine Entwickeluhg von Chlorwasserstoffsäure, welche das ı Auflösung gehaltene Chlor mit sich fortreisst, und die Flüsigkeit wird fest, indem sie die weiter oben gefundene Zusamıensetzung annimmt:

$C_{20}H_{24}Cl_8$.

Die Dichtigkeit des Chlorcamphens beträgt bei 8° 1,50.

Seine Rotation, durch eine Dicke von 400 Mm. und an iner 0,2424 Chlorcamphen enthaltenden weingeistigen Auflöung beobachtet, war durchaus Null.

Das Chlorcamphen schmilzt, ohne sich zu verflüchtigen, ei einer Temperatur von 110—115°. Wenn man es langsam rhitzt und unter allmähliger Steigerung der Temperatur, so ntwickeln sich aus ihm grosse Mengen von Chlorwasserstoffsäure und lassen Kohle als Rückstand, indem es zwei Destilationsproducte giebt, ein festes und ein flüssiges. Letzteres ist nicht sehr reichlich, wenn die Destillation sehr langsam geleitet wurde.

Das erstere, feste, besteht 1) aus Chlorcamphen, welches durch die Chlorwasserstoffsäure mit fortgerissen wurde, wenn man nicht mit der grössten Sorgfalt verhinderte, dass die Entwickelung dieses Gases etwas lebhaft war; 2) aus einem Gemenge von zwei Körpern, von denen der eine wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{28}Cl_4$ hat und der andre künstlicher fester Campher ist.

Das flüssige Product ist denen ganz gleich, welche man als Resultat der Destillation des Chlorterebens erhält. Es hat dasselbe Aussehen, wenn die beiden Destillationen auf dieselbe Weise geleitet wurden.

Es bildet sich daher in diesem Falle Tereben durch eine Moleculärveränderung, welche das Camphen erleidet. Diese Bemerkung bestätigt die Meinung, nach der man das Camphen als identisch mit dem Terpentinöl und das Tereben als das Pro-

duct einer erlittenen Molecülärveränderung dieses Oeles betrachtet.

Bei der Bereitung des Chlorterebens geht etwas der Umwandlung des im Anfange dieses Artikels erwähnten flüssigen Productes in Chlorcamphen Aehnliches vor. Man bemerkt, dass sogleich, nachdem das Chlortereben aus dem Gefässe, worin es erzeugt wurde, entfernt worden war, in seinem Innern eine sehr lebhafte, ziemlich lange anhaltende Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure erfolgt. Man kann annehmen, dass ein Theil der Chlorwasserstoffsäure, welcher bei der Umwandlung des Terebens in Chlortereben entstand, sich mit letzterem verbunden hat, so dass Chlorwasserstoff-Chlortereben

$$C_{20} H_{24} Cl_8, Cl_2 H_2$$

entstand, und dass dieses, indem es seine Säure entweichen liess, nach diesem Verluste zu

$$C_{20} H_{24} Cl_8$$

wird, d. h. zu Chlortereben.

Wirkung des Chlors auf das Terpentinöl.

Das Terpentinöl absorbirt das Chlor und verbindet sich mit ihm unter ziemlich starker Wärmeentwickelung und Entwikkelung von Chlorwasserstoffsäure. Wurde die Operation, besonders anfangs, langsam geleitet und leitet man gegen das Ende einen grossen Ueberschuss von Chlor hinein, so erhält man als Resultat eine sehr zähe farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen campherartigen Geruche und von einem zugleich süssen und bittern Geschmacke.

Ihre Dichtigkeit ist dieselbe wie die des Chlorterebens, d. h. 1,36. Ihre Zusammensetzung wird auch durch dieselbe Formel dargestellt, was folgende Analysen beweisen:

	I.	II.		Gef. I.	Gef. II.		Ber.
Angew. Subst.	709	525	H =	4,80	4,77	H_{24} =	4,51
Wasser	307	229	C =	44,45	44,22	C_{20} =	44,35
Kohlensäure	1139	841	Cl =	50,75	51,01	Cl_8 =	51,14
				100,00	100,00		100,00.

587 Substanz gaben Chlorsilber 287
oder 50,45 p.C. Chlor.

Man bemerkt nach der Bereitung dieses Chlorürs dieselbe

Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, welche bei der Bildung des Chlorcamphens und der des Chlorterebens vorkommt. Dieselben Schlüsse und dieselben Formeln lassen sich auch auf die Erklärung dieser Thatsachen anwenden.

Die Rotation dieses Körpers ist in der Hinsicht merkwürdig, dass sie die entgegengesetzte Richtung von der aller Verbindungen des Oeles hat, bei denen man eine Wirkung auf das polarisirte Licht beobachtet hat. Das Terpentinölchlorür lenkt nach rechts ab, während das Oel und alle seine bisher beobachteten Verbindungen sich nach links drehen. Die Rotation bei 78 Mm. beträgt +3,075, wodurch es ein Rotationsvermögen von 0,02854 in Bezug auf den gelben Strahl erhält.

Dieses Chlorür verhält sich in der Hitze gerade wie ein Gemenge von Chlorcamphen und Chlortereben, wenn das erstere in überwiegender Menge vorhanden ist. Wenn man Terpentinölchlorür gelinde erwärmt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, lässt Kohle als Rückstand und giebt Producte, deren erste Portionen krystallinisch und ganz identisch sind mit den bei der Destillation des Chlorcamphens erhaltenen Krystallen, ausgenommen, dass sie bei dem Terpentinölchlorür fast einzig aus künstlichem Campher gebildet sind. Die Rotation desselben ist dieselbe wie die des direct erhaltenen Camphers. Die bei der Destillation übergehenden letzten Portionen sind dieselben wie die, welche man bei der Behandlung des Chlorterebens in der Wärme erhält.

Das Verhältniss der flüssigen Producte zu den erhaltenen krystallisirten Producten ist daher weit grösser als das des flüssigen zum festen Campher bei dem Producte der Behandlung des Terpentinöles mit Chlorwasserstoffsäure. Wenn man annimmt, dass das Tereben das Product einer Molecülärveränderung des Oeles ist und dass die Grösse der Veränderung mit der Anzahl der Reactionen zunimmt, denen man es unterwirft, so wird man sich diese Thatsache leicht erklären. Man braucht nur die verschiedenen Wirkungen zu analysiren, welche im Falle der Bildung und Zersetzung von Terpentinölchlorür die Molecülärveränderung desselben bestimmen:

1) die Reaction des Chlors auf das Oel selbst;

2) die der Chlorwasserstoffsäure, welche aus der ersten Reaction auf den nicht angegriffenen Theil des Oeles besteht;

3) die Wirkung der Hitze, welche, wie uns die Destillation des Chlorcamphens bewiesen hat, immer Tereben auf Kosten des Camphens erzeugt. Die Menge des Terebens oder der durch diese Operation gelieferten flüssigen Producte ist von der Art, dass das Gesammtproduct der Destillation flüssig ist, wenn man die Producte nicht scheidet. Niemals ist bei der Bereitung des künstlichen Camphers die Menge des flüssigen Camphers gross genug, um auf diese Weise eine völlige Auflösung des festen Camphers zu bewirken.

Siedende Salpetersäure wirkt mit der grössten Schwierigkeit auf das Terpentinölchlorür. Es destillirt flüssiger und fester Campher über, gerade so, als wenn man ohne Hülfe der Säure die Operation vornähme. Nachher endlich reagirt letztere auf die Campherarten und wandelt sie in krystallinische und farblose Producte um, welche mit Kali gelb gefärbte und in Wasser nicht sehr lösliche Verbindungen bilden können. Es bleiben in der Retorte nebst der Säure, welche man genöthigt ist, oft zu erneuern, um ihre Wirkung wahrnehmbar zu machen, nicht angegriffenes Terpentinölchlorür, krystallinische Producte, welche den erwähnten analog sind, ferner eine halb harzige Substanz zurück, welche in starker Salpetersäure löslich zu sein scheint und daraus durch Zugiessen von Wasser gefällt wird.

Terpentinölbromür.

Terpentinöl und Brom verbinden sich unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und einer dunkelrothen, rauchenden, klebrigen und sehr dichten Flüssigkeit. Thierische Kohle entzieht ihr ihre Farbe ein wenig, und wenn man nach dieser Behandlung Kreide und Chlorcalcium damit zusammenbringt, um ihr die Säure und das Wasser, welche sie zurückhält, zu entziehen, so bleibt eine Flüssigkeit von einer Dichtigkeit von 1,975 bei 20° zurück, d. h. von derselben wie das Bromtereben, und welche mit diesem isomerisch ist, wie folgende Analysen beweisen:

	I.	II.		Gef. I.	Gef. II.		Ber.
Angew. Subst.	540	509,5	H =	2,99	3,01	H_{24} =	2,68
Wasser	146	135,0	C =	27,92	27,94	C_{20} =	27,36
Kohlensäure	545	511,0	Br =	69,19	69,05	Br_8 =	69,96
				100,00	100,00		100,00.

Es ist schwierig, das Rotationsvermögen dieser Substanz genau aufzufinden, wegen der starken Färbungen seiner weingeistigen und ätherischen Auflösungen. Indessen fand ich, dass sie die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, und bei einem Versuche, welcher nur geringe Genauigkeit zuliess, wegen der geringen Dicke, durch welche ich beobachten musste, fand ich ein Rotationsvermögen von fast +0,024 oder +0,025. Nach diesen Zahlen und denen, welche ich für das Terpentinölchlorür gegeben habe, kann man sich überzeugen, dass der organische Theil bei diesen beiden Körpern dasselbe Rotationsvermögen hat, welches für den erstern + 0,0786 und für den zweiten fast + 0,08 beträgt.

Jod reagirt auf das Terpentinöl ganz auf dieselbe Weise wie auf das Tereben. Ein Ueberschuss von kalt erhaltenem Oele löst das Jod auf, wobei es sich dunkelgrün färbt. In der Wärme und unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Jod entwickelt sich Jodwasserstoffsäure und es destillirt zugleich eine schwärzliche und klebrige Flüssigkeit über, die durch Kalilösung entfärbt wird.

Fluorwasserstoffsäure scheint sich nicht mit dem Terpentinöl verbinden zu können. Ich leitete eine grosse Menge von Dämpfen der Säure auf eine in einen kalt gehaltenen bleiernen Recipienten gebrachte geringe Menge von Terpentinöl. Nach einem längern Zusammensein der beiden Körper hatte sich das Oel etwas gelb gefärbt, hatte nicht merklich von seinem Rotationsvermögen verloren und gab mir bei der Analyse:

Angew. Substanz	250,5	H =	11,46
Wasser	259	C =	85,49
Kohlensäure	774	Fl =	3,05
			100,00.

Diess zeigt eine Veränderung an, welche man nicht der Anwesenheit der mit dem Oel verbundenen Säure zuschreiben kann, sondern die vielmehr von der Wirkung der Luft auf die Verbindung herrührt.

Fluorsilicium scheint auf keine merkliche Weise mehr auf das Oel zu reagiren.

Krystallisirbare Essigsäure verbindet sich weder in der Kälte noch in der Wärme mit dem Oele. In der Kälte schienen mir diese Körper nach einem sechsmonatlichen Zusammen-

sein nicht auf einander reagirt zu haben. In der Wärme, im Augenblicke, wo der flüchtigere von beiden Körpern zum Sieden kommt, entsteht ein inniges Gemenge derselben und sie scheinen sich in einander aufzulösen. Beim Erkalten trennen sie sich wieder. Die Destillation des Gemenges giebt die Säure und das Oel, beide unverändert, wieder.

Terpentinöl, Schwefelsäure und geschmolzenes essigsaures Kali zusammen destillirt, geben Essigsäure, schweflige Säure, Tereben und Colophen.

Glasige Phosphorsäure schien mir eine sehr schwache und kaum merkliche Wirkung auf das Oel zu haben. Es färbte sich blos schwach roth.

Concentrirte Salpetersäure zerstört das Terpentinöl, und das Gemenge der beiden Körper entzündet sich. Ich fand Essigsäure in einem destillirten Producte, welches von der Wirkung einer schwächern Säure auf das Oel herrührte.

Dieselbe Säure verwandelt in sehr verdünntem Zustande das Oel nach einem mehrtägigen Sieden in eine gelbe harzige Substanz, welche sich mit Basen verbindet und Ameisensäure enthalten muss, welche man an ihrem Geruche erkennt. Während der Operation entwickelt sich Stickstoff, Kohlensäure und ein brennbares Gas, welches Kohlenoxyd ist.

Gasförmige salpetrige Säure wandelt das Oel in ein schwarzes brüchiges, harzartiges Product um, das ich nicht untersucht habe, weil die Reaction der beiden Körper bei meinen Operationen niemals vollständig erfolgte, indem die harzige Consistenz des Productes sein Zusammentreffen mit dem Gase hinderte. Es destillirte während dieses Versuches, wobei die Temperatur des Oeles sehr steigt, ein rothes Oel über, dessen Geruch zugleich etwas an Terpentinöl und sehr an bittere Mandeln erinnert.

Kohlensäure reagirt in der Kälte nicht auf das Oel, aber bei einer Hitze, die noch nicht das Dunkelrothglühen erreicht, erfolgt die Zersetzung. Man erhält in dem Recipienten ein sehr flüssiges Oel, welches dem Aceton gleicht und stark mit empyreumatischen Producten beladen ist *). Es entwickelt sich

*) Die bei dieser Operation angewandte Kohlensäure war feucht. Wenn man diesen Umstand nicht beachtet, so sieht man, dass 2 At. Kohlensäure C_2O_4, indem sie dem Oele 4 At. Wasserstoff entziehen,

Kohlenoxyd und Wasser. Ich konnte von dieser Flüssigkeit nicht hinreichende Mengen erhalten, um ihr ihre C[illegible] zu entziehen. Indessen will ich zwei Analysen anführen, welche ich damit angestellt habe, um die Art der Reaction angeben zu können.

	I.	II.		Gef. I.	Gef. II.		Ber.
Angew. Subst.	0,464	307	H =	10,60	10,65	H_{28} =	10,28
Wasser	0,444	275	C =	89,40		C_{20} =	89,72
Kohlensäure	1,504						
				100,00			100,00.

Wasserfreie und käufliche Schwefelsäure scheinen bei der Reaction auf das Oel dieselben Resultate zu geben. Ich habe bereits von einem der Producte dieser Reaction gesprochen, von den anderen wird im folgenden Artikel die Rede sein.

Kali verbindet sich nicht mit dem Terpentinöl, indessen hinterlässt letzteres bei der Destillation über Kali immer einen flockigen schwärzlichen Rückstand.

(Schluss folgt.)

XVI.

Beitrag zur Kenntniss des Caryophyllins.

Von

MYLIUS in Berlin.

In dem *Lehrbuche* von Berzelius ist die Identität des Caryophyllins, welches sich aus altem Nelkenöl zuweilen absetzen soll, mit dem eben so genannten Stoffe, welchen man aus den Gewürznelken mittelst Weingeist ausziehen kann, an zwei Orten, VI, 625 und VII, 505, in Frage gestellt, ohne Zweifel, um eine aufklärende Untersuchung darüber zu veranlassen. Diesen Umstand benutzte ich daher, um die Zusammensetzung des letztern auszumitteln.

Das angewandte Caryophyllin hatte sich freiwillig aus einer spirituösen Nelkentinctur in warzigen, strahlig zusammen-

---

2 At. Wasser H_4O_2, 2 At. Kohlenoxyd C_2O_2 und den erhaltenen Körper $C_{20}H_{28}$ erzeugen.

gesetzten Krystallgruppen abgelagert. Es wurde mit kaltem Weingeist gehörig gewaschen, in siedendem aufgelöst und die durch Abkühlen erhaltenen Krystalle durch mehrmalige Krystallisation gereinigt.

Sie waren nun vollkommen farblos, geruch- und geschmacklos, lösten sich, wie bekannt, leicht in Aether, schwierig in Weingeist, waren unlöslich in Wasser, kohlensaurem und reinem Ammoniak, in kohlensaurer und reiner Kalilösung, wie in verdünnten Mineralsäuren, wurden von concentrirter Salpetersäure weder in der Kälte noch in der Wärme gefärbt, noch sonst augenfällig verändert; dagegen färbte concentrirte Schwefelsäure dieselben orange und dann blutroth, welche Farbe beim Erhitzen oft in Carminroth, bald aber in's Braune übergeht, unter zeitiger Entwickelung von schwefliger Säure. Wird aber hierbei Wärme gänzlich vermieden, so scheidet sich aus der gefärbten Auflösung nach dem Verdünnen mit Wasser das Caryophyllin unter gänzlicher Entfärbung in Flocken aus. Besonders ist dieses mit dem Theile der Fall, welcher von der Schwefelsäure zwar nicht vollkommen gelöst, aber in eine weiche durchsichtige blutrothe Masse verwandelt war; legt man diese in Wasser, so vergrössert sie ihr Volumen und verwandelt sich in ein schneeweisses, locker zusammenhängendes, halb krystallinisches Gewebe.

Auf einem Platinschälchen rasch erhitzt, schmilzt das Caryophyllin und sublimirt an den kälter gehaltenen Theilen bei richtig geleiteter Temperatur fast vollständig zu einem lockern Haufwerk von zarten nadelförmigen Krystallen. Hierbei gewahrt man folgende charakteristische Erscheinungen, wenn man eine angemessene Quantität der Substanz anwendet: Sie fängt anfangs an zu verdampfen, schmilzt zu einem schwach gelblichen Glase, das nach Entfernung des Feuers sich zu denselben strahlig warzigen Krystallgruppen formirt, wie man diese aus der spirituösen Auflösung erhält. Diese schmelzen bei stärkerem Erhitzen wiederum zu einem Glase, das beim Erkalten plötzlich mit vielen Rissen zerspringt. Durch abermaliges Erwärmen wird dieses klare Glas erst wieder weiss und trübe (eine beginnende gestörte Krystallisation), schmilzt wieder klar und zerspringt beim Abkühlen plötzlich. Dieses abwechselnde Spiel lässt sich mit denselben Erscheinungen sehr oft wieder-

holen, wenn die Hitze nicht allzustark war. War dieses der Fall, so löst sich das so behandelte Caryophyllin viel leichter und mit gelber Farbe in Weingeist und hat sich zum Theil in einen bitter und zusammenziehend schmeckenden Stoff zersetzt. Uebrigens ist, wie bekannt, der Schmelzpunct des Caryophyllins ausserordentlich hoch, und selten verträgt überhaupt eine feste Pflanzensubstanz eine so hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

In einem Oelbade fing dasselbe bei 280° C. an, schwach zu verdampfen, ohne Färbung und ohne zu schmelzen; bei 320° sinterte es etwas zusammen, allein selbst bei 330° war es noch nicht zum Schmelzen zu bringen, so dass das Quecksilber-Thermometer nicht ausreichte, den Schmelzpunct zu bestimmen. In einem Luftbade ist man im Stande, bei 280—290° ohne Färbung und Schmelzung eine vollständige Sublimation herbeizuführen.

Das Caryophyllin hält, über Schwefelsäure getrocknet, kein Wasser zurück und verliert solches auch selbst bei 300° nicht. No. I. der analysirten Substanz wurde auf die erste Art getrocknet und No. II. im Luftbade bei 290° erhitzt, nachdem schon ein Theil sublimirt war.

Die Analyse, in dem Hess'schen Apparate angestellt, ist mittelst des Schiffchens kaum auszuführen und wurde durch Mischen mit Kupferoxyd mittelst der Drahtspirale bewirkt; sie ergab folgende Resultate:

0,260	lieferten	0,7460	Kohlensäure	=	0,206275	Kohlenstoff
	und	0,2525	Wasser	=	0,028055	Wasserstoff;
0,209	gaben	0,598	Kohlensäure	=	0,165351	Kohlenstoff
	und	0,198	Wasser	=	0,021999	Wasserstoff;

also in 100 Theilen:

	I.	II.	nach Dumas		Atome	Ber.
C	79,336	79,115	79,5	79,10	20	79,27
H	10,790	10,526	10,5	10,46	32	10,36
O	9,874	10,359	10,0	10,44	2	10,37
	100,000	100,000	100,0	100,00		100,00.

Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die von Dumas analysirte Substanz mit der identisch ist, welche man mittelst Weingeist aus den Nelken ausziehen kann; Berzelius glaubte aber irrthümlich, dass sie Dumas aus al-

tem Nelkenöl erhalten habe. Dass dem nicht so ist, ergiebt sich aus einer Bemerkung des letztern in der Polemik über das Nelkenöl gegen Ettling (*Annalen der Pharmacie* XXVII, 151), worin er sagt, dass er, um das Caryophyllin zu gewinnen, die Nelken mit Weingeist ausgezogen und die Tinctur destillirt habe und aus dem Destillate das Nelkenöl mit Wasser abscheide, ganz wie es Bonastre thue. Da letzterer auch das Eugenin entdeckt hat und (in den *Annalen der Pharmacie* XXIII, 91) dabei bemerkt, dass er es aus dem *sehr trüben* Nelkenwasser erhalten habe (durch Mischen des Destillates mit Wasser), so ist es, beiläufig gesagt, wahrscheinlich, dass diese Substanz ein Product der Reaction des Nelkenöles auf den Weingeist ist.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, was Henry und Plisson unter dem Namen Caryophyllin analysirt haben, für welches sie 81,92 Kohlenstoff, 12,85 Wasserstoff und 5,43 Sauerstoff fanden; aber es deutet nichts darauf hin, dass sie es auf eine andere Weise erhalten hätten, als durch Extraction der Nelken mit Weingeist, und die Abweichung des analytischen Resultates von Dumas möchte nur auf einem Fehler oder Irrthum beruhen.

Schliesslich geht aus Allem hervor, dass eine aus dem Nelkenöl sich freiwillig absetzende krystallinische Substanz noch gar nicht untersucht ist und daher auf den bestehenden Namen Caryophyllin keinen Anspruch machen kann. Nur eine Notiz von Bizio (*Gmelin II, 393*) erwähnt einer solchen, dass man sie beim Erkälten des Nelkenöles bemerke, wogegen Bonastre bei — 25° nichts sah. Ueberhaupt müsste man bei dem ausgedehnten Gebrauche des Nelkenöles wohl öfter darauf aufmerksam geworden sein. Zu bemerken ist noch, dass Martius (*Kastner's Archiv II, 264*) die Erfahrung gemacht hat, dass, wenn bei Bereitung des Nelkenöles zu rasch und unvorsichtig gefeuert wurde, ein Theil Caryophyllin, mechanisch übergerissen, Nelkenöl einhülle und so einen Verlust herbeiführe.

XVII.
Die Farbstoffe des Blutes.

Von
Dr. J. FRANZ SIMON.

Es ist bekannt, dass die Blutkörperchen ihre rothe Farbe
m Hämatin verdanken. Um das Hämatin rein in jener Modifica-
n zu erhalten, wie es von Lecanu zuerst dargestellt worden
, bediene ich mich einer Methode, die sich vielleicht vor al-
n anderen durch ihre Einfachheit und durch die grosse Aus-
ute, welche man erhält, empfiehlt. Trocknes Blut wird zu
nem möglichst feinen Pulver gebracht und dann in einem De-
llirapparat*) mehrere Male mit kochendem Aether behandelt,
n das Fett so viel wie möglich zu entfernen; will man diesen
weck möglichst erreichen, so muss man 7—8 mal mit Aether
trahiren. Das Blut wird alsdann am zweckmässigsten mit
asserfreiem Alkohol ausgekocht und während des Kochens eine
grosse Menge mit kaltem Alkohol verdünnte Schwefelsäure
gefügt, als eben hinreicht, um dem ganzen Alkohol einen
erklich sauren Geschmack zu ertheilen. Findet man den was-
rfreien Alkohol zu kostspielig, so kann man sich des Alko-
ls von 0,80—0,82 bedienen. Die schwarzbraune Lösung von
hwefelsaurem Hämatin wird abgegossen und mit einer neuen
enge gesäuerten Alkohols gekocht; gewöhnlich erhält man 3
s 4 sehr intensiv gefärbte Auszüge. Die alkoholischen Tin-
uren werden mit kaustischem Ammoniak übersättigt und wohl
erkorkt einige Zeit zur vollständigen Ablagerung des schwe-
lsauren Ammoniaks hingestellt, hierauf filtrirt. Von dem Fil-
ate zieht man so viel Alkohol ab, als man eben erhalten
ann; aber die Destillation muss mit sehr grosser Aufmerksam-
eit geleitet werden, weil die ammoniakhaltige spirituöse Flüs-
igkeit sehr ungleich und mit öfterem gewaltigen Aufstossen
ocht und das sich bald abscheidende Hämatin das heftige
tossen noch vermehrt. Der Rückstand wird in eine Abrauch-
chale gespült und der zurückgebliebene Alkohol im Wasser-

---

*) Ich nehme einen passenden Kolben und füge in diesen durch
einen gut schliessenden Kork ein 6—8 Fuss langes, sich etwas nach
unten neigendes Glasrohr, welches in einen Kühlapparat, wie ihn
Mitscherlich anwendet, mündet.

bade verdampft. Das restirende unreine Hämatin wird vollkommen trocken gemacht, fein gerieben und mit Aether so oft extrahirt, als sich derselbe noch braun färbt; hierbei nimmt der Aether noch eine nicht unbedeutende Menge Fett mit einem eigenthümlichen Farbstoff, dem Hämaphäin *), von dem ich weiterhin sprechen werde, auf. Alsdann wird das Hämatin mit Wasser ausgezogen, welches sich gewöhnlich gelb färbt, Alkoholextract und einige Salze aufnimmt, um so mehr, je wasserhaltiger der Alkohol war, dessen man sich zum Auskochen des Blutes bediente; zuletzt zieht man das Hämatin so lange mit Alkohol aus, als dieser noch etwas aufnimmt. Das nun rein zurückbleibende Hämatin stellt ein schwarzes, etwas glänzendes, auf den Strich bräunliches, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das sich nicht in Wasser, Aether, fetten und ätherischen Oelen oder Schwefelkohlenstoff löst. Vom kochenden Alkohol scheint es in geringer Menge aufgenommen zu werden. Kreosot löst, wie ich beobachtete, so viel Hämatin auf, dass es sich tief braun färbt. Die Lösung des Hämatin in Alkohol kann nicht allein durch Schwefelsäure, sondern auch durch Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Essig- und Arseniksäure bewirkt werden. Kohlensaures Natron, kohlensaures Kali, kohlensaures Ammoniak, Borax und essigsaures Natron befördern die Lösung des Hämatin in Alkohol bedeutend. Auch eine wässerige Lösung des kohlensauren Natron und Kali, so wie des Borax, nehmen Hämatin auf. Die Lösung des schwefelsauren Hämatin in Alkohol wird getrübt, wenn man eine hinreichende Menge Wasser hinzufügt. Verdampft man die alkoholische Lösung des schwefelsauren Hämatin und fügt so viel Wasser hinzu, dass das Hämatin gefällt wird, so findet man, dass das Wasser stark sauer reagirt; wäscht man alsdann so lange mit Wasser, bis die saure Reaction verschwunden ist, und trocknet das Hämatin, so löst es sich nachher nicht mehr in Alkohol; einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure bewirken aber wieder die Lösung. Hieraus scheint hervorzugehen, dass das schwefelsaure Hämatin vom Wasser zersetzt wird, indem es seine Schwefelsäure abgiebt und als reines Hämatin zurückbleibt.

---

*) Von αἷμα (Blut) und φαιός (braun).

Im Hämatin aus Ochsenblut fand ich in zwei Versuchen übereinstimmend 11,5 p. C. Eisenoxyd, welchem weder Kalk noch Phosphorsäure beigemengt war. Die verschiedenen Angaben über den Eisengehalt des Hämatin geben folgende Verhältnisse:

	An Eisenoxyd.	An Eisenmetall.
100 Theile Hämatin aus Menschenblut enthalten nach Lecanu	10,00	6,93
100 Theile Hämatin aus Ochsenblut enthalten nach Lecanu	12,85	8,90
100 Theile Hämatin aus art. Ochsenblut enthalten nach Mulder	9,60	6,66
100 Theile Hämatin aus ven. Ochsenblut enthalten nach Mulder	9,82	6,75
100 Theile Hämatin aus Ochsenblut enthalten nach F. Simon	11,50	7,97
100 Theile Hämatin aus Hammelblut enthalten nach Mulder	9,30	6,45
100 Theile Hämatin aus Hauerblut enthalten nach Lecanu	8,34	5,78.

Hieraus geht keineswegs ein gleicher Gehalt des Hämatins verschiedener Blutsorten an Eisen hervor.

Wenn man Hämatin durch eine sehr geringe Menge Kali in Wasser löst und, nachdem filtrirt worden, so lange in geringen Mengen sehr verdünnte Essigsäure zufügt, bis eine alkalische Reaction auf Lakmuspapier nicht mehr zu erkennen ist, und oft filtrirt, so erhält man eine endlich ziemlich klar werdende Flüssigkeit von rothbrauner Farbe. In dieser bewirkt neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd einen flockigen braunen Niederschlag, über welchem die Flüssigkeit entfärbt ist; essigsaures Kupferoxyd bewirkt eine graugrüne Fällung; salpetersaures Silberoxyd fällt graubraune Flocken; Kaliumeisencyanür erzeugt keine Fällung, nachdem aber etwas Schwefelsäure hinzugefügt, fallen braune Flocken nieder; die darüber stehende Flüssigkeit ist grün gefärbt; Schwefelcyankalium erzeugt eine blutrothe Färbung und Absonderung gleich gefärbter Flocken.

Das Hämatin, welches nach der vorstehenden Methode dargestellt wird, ist, wie wohl kaum erwähnt zu werden braucht, nicht das, welches sich im Blute befindet, sondern ein durch den chemischen Process modificirtes; es hat noch nicht gelingen wollen,

das in Wasser lösliche Hämatin, wie es sich im Blute befindet, abzuscheiden; ich selbst habe viele, jedoch erfolglose Versuche in dieser Beziehung angestellt. Sanson hat aus dem Blute ein Hämatin abgeschieden, welches durch eine noch mehr eingreifende Procedur in anderer Weise modificirt worden war. Ich habe die Sanson'schen Farbstoffe dargestellt und seine Angaben von denselben im Allgemeinen bestätigt gefunden. Der rothe Farbstoff wird in nur geringer Menge erhalten, er löst sich in Alkohol und Aether mit blutrother Farbe auf, die durch Säuren in Rosenroth, durch Alkalien in Braunroth umgeändert wird. Sein brauner Farbstoff, der in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich ist, kann auch aus dem Hämatin Lecanu's erhalten werden, wenn man dieses mit concentrirter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Arseniksäure behandelt. Den blauen Farbstoff, welchen Sanson aus dem Blute erhielt, habe ich mich vergeblich bemüht, darzustellen.

Das *Hämatoglobulin*, so nenne ich die Verbindung von Hämatin mit Globulin, wie sie in den Blutkörperchen enthalten ist, löst sich bekanntlich leicht in Wasser auf. Man kann es ziemlich frei von Albumin erhalten, wenn man den Blutkuchen in möglichst feine Scheiben zerschneidet und diese so lange gelinde zwischen Löschpapier presst, als dieses noch feucht wird, darauf zerreibt, einige Male mit Wasser abspült und sodann in Wasser löst. Ich habe versucht, aus dieser Lösung das Globulin vollständig zu scheiden, was mir aber nicht gelungen ist. Fügt man ihr nämlich eine sehr geringe Menge verdünnter Schwefelsäure zu, so wird ein Theil Globulin in weissen oder sehr wenig röthlichen Flocken gefällt; wird alsdann das Filtrat mit etwas kohlensaurer Natronlösung vermischt und wieder sehr wenig verdünnte Schwefelsäure hinzugethan, so wird, so oft man diess wiederholt, immer wieder eine neue Menge Globulin gefällt. Die Flüssigkeit verliert dabei wenig von ihrer intensiv rothen Farbe und man erhält endlich eine Lösung von Hämatin, der hartnäckig eine gewisse Menge Globulin beigemengt bleibt; sie coagulirt beim Erhitzen eben so wie die Lösung des Hämatoglobulin selbst und verhält sich auch diesem ähnlich gegen Reagentien. Setzt man zur Lösung des Hämatoglobulin in Wasser Ammoniak und dann eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so wird Globulin mit Bleioxyd gefällt, das

Hämatin aber nicht; indessen kann man auf diese Weise ebenfalls nicht alles Globulin entfernen, denn die abfiltrirte rothe Flüssigkeit zeigt, obgleich sie kein Bleisalz enthält, in welchem Hämatin und Globulin gelöst sein könnten, dennoch die Gegenwart von Hämatin.

Das Hämatoglobulin enthält unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Mengen von Hämatin. Ich habe in 100 Th. Hämatoglobulin den Hämatingehalt von etwa 3 bis zu 10 variirend gefunden. Indessen findet sich bei diesem Hämatin auch noch Hämaphäïn, und ich kann noch nicht entscheiden, wie viel; jedenfalls war in den Fällen, wo ich im Hämatoglobulin viel Hämatin zu beobachten meinte, ein grösserer Theil desselben Hämaphäïn, als da, wo ich weniger Hämatin fand.

Hämaphäïn.

Das Hämaphäïn, oder Blutbraun, macht im arteriösen und venösen Blute eine geringere Menge des Farbstoffes aus, als das Hämatin. Das Serum verdankt seine gelbliche Farbe dem Blutbraun, enthält aber im Verhältniss zu den Blutkörperchen nur eine sehr geringe Menge desselben. Der Urin und die extractiven Materien des Blutes sind, glaube ich, von eben diesem Stoffe gefärbt. Wenn man getrocknetes und gepulvertes, vom Fette befreites Blut mit wasserfreiem Alkohol oder mit Alkohol von 0,80—0,82 anhaltend auskocht, so erhält man bräunliche Tincturen, welche Blutbraun, mit dem Alkoholextract des Blutes und milchsauren Salzen verbunden, aufgenommen haben. Aus dieser Verbindung das Hämaphäïn rein darzustellen, ist mir deshalb nicht gelungen, weil ich keine Methode habe ermitteln können, es von den extractiven Materien zu trennen; eben so wenig hat mir die Sonderung des Farbstoffes aus dem Harn gelingen wollen.

Am reinsten und in grösster Menge erhalte ich das Hämaphäïn bei der Bereitung des Hämatin. Das unreine Hämatin, wie es zurückbleibt, wenn man die ammoniakalisch-alkoholische Lösung verdampft und den Rückstand trocknet, wird mit Aether ausgezogen. Der Aether nimmt eine grosse Menge Hämaphäïn, mit Fett verbunden, auf, von dem ich es nicht zu trennen verstehe. Je weniger man bei der Bereitung des Hämatin das Blut vorher vom Fett befreit, um so grösser ist der Verlust an

Hämaphäïn, welches nachher, mit dem Fett verbunden, durch den Aether extrahirt wird. Das fettfreie unreine Hämatin wird nun mit Wasser extrahirt, welches die extractiven Materien und einige Salze, mit Hämaphäïn verbunden, auszieht und sich tief citronengelb färbt. Wird hierauf das Hämatin mit Alkohol ausgekocht, so nimmt dieser alles Blutbraun auf, zugleich aber auch etwas Hämatin. Wird die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, so zieht derselbe das reine Hämaphäïn aus und lässt das Hämatin zurück, welches sich nun nicht mehr in Alkohol, wohl aber in gesäuertem Alkohol löst.

Die dunkelrothbraune alkoholische Lösung hinterlässt eine sehr geringe Menge Rückstand, der, vollkommen trocken, eine etwas schwer zerreibliche dunkelbraune Masse darstellt und ein helleres Pulver liefert. Das Hämaphäïn löst sich leicht in kaltem Alkohol mit dunkelrothbrauner Farbe auf, die viel Aehnlichkeit mit einer gesättigten Lösung des Hämatin besitzt und mich lange Zeit glauben liess, ich habe es mit einer solchen zu thun, in welcher das Hämatin durch eine mir unbekannte Ursache gelöst worden sei. In Wasser und Aether ist es weniger löslich als in Alkohol; das erstere färbt sich mit dem reinen Farbstoff tief citronengelb, an die Farbe des Harns erinnernd, doch scheint das Wasser unter Mitwirkung der extractiven Materien grössere Mengen Hämaphäïn lösen zu können. Aether färbt sich mit dem reinen Farbstoff dunkelgelb bis bräunlich, kann aber unter Mitwirkung von Fett eine viel grössere Menge aufnehmen. Fette Oele lösen das Blutbraun auf.

Wird eine concentrirte alkoholische Lösung des Hämaphäïn langsam verdampft, so scheidet sich endlich das Blutbraun ab; auch eine concentrirte wässerige Lösung scheidet beim Verdampfen einen Theil des Farbstoffes ab. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Blutbraun nicht, stösst ammoniakalische Dämpfe aus, verbrennt mit heller Flamme und hinterlässt einen sehr geringen Rückstand, der wenig Eisenoxyd enthält. Ob dieses Oxyd einer Verunreinigung mit Hämatin zuzuschreiben ist, oder dem Farbstoff eigenthümlich angehört, kann ich bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit angeben. Die geringe Ausbeute, welche man selbst beim Behandeln grösserer Men-

gen arteriösen oder venösen Blutes erhält, hat bis jetzt eine genauere Untersuchung dieses Farbstoffes, die sehr wünschenswerth sein muss, noch nicht zugelassen.

In der wässerig-spirituösen Lösung des Blutbraun bewirken neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd braune Niederschläge. Zinnchlorür ruft eine schmuzig braungrüne Fällung hervor; salpetersaure Quecksilberoxydullösung färbt die Flüssigkeit; nach kurzer Zeit setzen sich braune Flocken ab. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen bräunlichen, essigsaures Kupferoxyd einen stark braunen Niederschlag. Nur die Silber-, Kupfer- und Bleisalze fällen den Farbstoff vollkommen. Quecksilberchlorid und salpetersaurer Baryt verändern die Lösung des Hämaphäïn nicht, verdünnte Säuren ebenfalls nicht, und concentrirte Salpetersäure erzeugt keine Nüancirung der Farbe in Grün; verdünnte alkalische Lösungen nehmen mehr Blutbraun auf als reines Wasser. Wenn man eine Lösung des Hämaphäïn in wasserfreiem, durch etwas Schwefelsäure gesäuertem Alkohol mit Ammoniak übersättigt, das schwefelsaure Ammoniak abfiltrirt, die Flüssigkeit eindampft und den trocknen Rückstand mit Alkohol übergiesst, so löst er sich darin wieder vollkommen auf. Von dem Hämatin unterscheidet sich das Hämaphäïn durch seine Löslichkeit in Alkohol, Aether und Wasser. Mit den extractiven Materien und den Fetten geht das Hämaphäïn sehr innige Verbindungen ein, aus welchen ich mich vergebens bemühte, den Farbstoff zu trennen.

Sanson beobachtete im Blute einen gelben Farbstoff, der, wie ich glaube, mit dem Hämaphäïn identisch ist.

Blut, welches lange, ohne zu circuliren, mit belebten thierischen Häuten in Berührung bleibt, enthält viel mehr Hämaphäïn als normales Blut. Ich fand im Blute von Melaena eine sehr grosse Menge dieses Farbstoffes, dem, wie ich glaube annehmen zu müssen, dieses Blut seine dunkle Farbe verdankt. So beobachtete ich auch in einem käuflichen, wahrscheinlich aus verdorbenem Blute dargestellten Blutpulver eine sehr grosse Menge Hämaphäïn, und eben dieses Blut hat in mehrerer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit dem Blute, das bei Melaena durch den Stuhl entleert worden war. Ueberhaupt glaube ich, dass sehr dunkel gefärbtes Blut, auch wohl Menstrualblut, ine ansehnliche Menge Blutbraun mit sich führt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Blutbraun bei der Metamorphose der Blutkörperchen durch Umwandlung des Hämatin bildet. Die Blutkörperchen werden im Acte ihrer Verwandlung und endlichen Verbrauchung vollkommen gelöst; das Hämatin muss sich hierbei gänzlich in Hämaphäin umwandeln. Das Blutbraun theilt sich bei der Lösung der Blutkörperchen dem Serum mit, wird aber so schnell durch die Nieren abgeschieden, dass es sich darin nicht anhäufen kann. Ob die dunklere Färbung des venösen Blutes auch hiermit zusammenhängt, ob in diesem Blute eine gewisse Anzahl mit Hämaphäin gefüllte Blutkörperchen sich befinden, die im respiratorischen Process gelöst werden, lasse ich ganz dahingestellt. Viele Erscheinungen, wie die Röthung durch gewisse Salze, die dunklere Färbung des Blutes durch Kohlensäure, würden sich auf diese Weise schwerlich erklären lassen.

XVIII.

Untersuchung von Blut und einiger pathologischer und normaler thierischer Se- und Excrete.

Von

Dr. J. FRANZ SIMON.

1) Blut, bei Melanose durch den Stuhl entleert.

Das Blut erhielt ich von dem Herrn Geh. Rath Schönlein zur Untersuchung. Es war dickflüssig, von alkalischer Reaction, roch unangenehm, aber nicht nach Fäcalsubstanzen, entwickelte, wenn man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab näherte, weisse Nebel, liess unter dem Mikroskope keine Blutkügelchen erkennen, sondern nur unregelmässige gelbgefärbte Massen, gerann nicht beim Aufkochen so stark wie gewöhnliches Blut und entwickelte beim Abdampfen bis zur Pulverconsistenz einen sehr merklichen Geruch nach Ammoniak.

1000 Theile bestehen aus:

Wasser	886,200
fester Rückstand	113,800
Fibrin	—

:ch Hämaphäin gefärbtes, viel Cholesterin ınthaltendes stinkendes Fett	9,000
ıumin	39,830
bulin	36,530
natin	3,018
naphäin, durch Alkohol vom Hämatin ge-chieden	2,220
naphäin mit Alkoholextract und milchsau-en Salzen	9,673
'active Materien und Salze	10,355.

2) Blut bei Phlebitis uterina.

Das Blut erhielt ich von Herrn Dr. Ebers zur Untersu-ng. Es war unmittelbar nach der Venaesection bis zur Ab-ıidung des Fibrin gequirlt worden, von dunklerer Farbe als 'öhnliches venöses Blut, enthielt unverhältnissmässig wenig ıphkörperchen. Die Wöchnerin war einige 30 Jahr alt.

1000 Theile enthielten:

Wasser	836,360
fester Rückstand	163,640
Fibrin	7,640
Fett	3,120
Albumin	103,858
Globulin	40,000
Hämatin	2,080
extractive Materien und Salze	7,649.

Blut einer 70 Jahr alten Frau, an Brustleiden (Pneumonie) erkrankt.

1000 Theile enthielten:

Wasser	839,848
fester Rückstand	160,152
Fibrin	9,152
Fett	2,265
Albumin	100,415
Globulin	34,730
Hämatin	1,800
extractive Materien und Salze	8,003.

4) Gesundes Blut eines 28jährigen Mädchen enthielt in 1000 Theilen:

Wasser	791,656
fester Rückstand	208,100
Fibrin	2,208
Fett	2,713
Albumin	77,610
Globulin	105,165
Hämatin	5,237
extractive Materien und Salze	9,950.

5) Arteriöses, venöses und Pfortaderblut eines und desselben Pferdes, welches ich durch Herrn Prof. Gurlt erhielt, zeigte folgende Unterschiede:

1000 Theile enthielten:

	Arteriöses	venöses	Pfortaderblut.
Wasser	760,084	757,351	724,972
fester Rückstand	239,952	242,649	257,028
Fibrin	11,200	11,350	8,370
Fett	1,856	2,290	3,186
Albumin	78,880	85,875	92,400
Globulin	136,148	128,698	152,592
Hämatin	4,872	5,176	6,600
extractive Materien u. Salze	6,960	6,160	11,880.

Untersuchungen des Harns.

Einen so gesättigten Harn, wie ihn Berzelius untersuchte, habe ich bis jetzt noch nicht beobachtet. Gewöhnlich schwankt nach meinen Untersuchungen die Menge des Harnstoffes, der als salpetersaurer Harnstoff bestimmt wurde, zwischen 10—20 in 1000 Th.

1000 Theile gesättigten Morgenharn eines gesunden, sich leidlich nährenden Mannes fand ich folgendermaassen zusammengesetzt:

Wasser	956,000
Harnstoff	11,578
Harnsäure	0,710
Alkoholextract mit etwas Milchsäure	1,800
Spiritusextract	7,590
Wasserextract mit wenig Blasenschleim	2,550
milchsaures Natron	0,700

Chlornatrium mit milchsaurem Natron und Spuren von schwefelsaurem Kali	6,580
phosphorsaures Natron	2,330
phosphorsaurer Kalk und Magnesia	0,654
schwefelsaures Kali	2,508
Kieselsäure	Spuren.

Diabetischer Harn. 1) Von einem Kranken, der viel Zukkerwasser genossen; 2) von demselben Kranken bei angemessener Diät; 3) von einem jungen Mädchen; 4) von demselben Mädchen 2 Tage vor dem Tode; 5) von einem ältlichen, seit langer Zeit leidenden Manne:

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	957,00	960,0	921,85	947,20	909,6
Harnzucker	39,80	25,0	72,00	27,61	86,3
(salpetersaurer) Harnstoff	Spuren	15,2	1,03	2,60	0,5
extractive Materien und Salze	2,10	6,5	4,20	2,80	2,1
phosphorsaurer Kalk u. Magnesia	0,52	0,8	0,92	0,40	1,5
Albumin	Spuren	—	—	2,00	—
gummöse Materie oder geschmackloser Zucker	—	—	—	17,30	—

Zu bemerken ist hierbei, dass die 27,61 Zucker in der Analyse 4 ebenfalls fast ganz geschmacklos waren. Die Umwandlung des *Diabetes sapidus* in *insipidus* bei diesem Mädchen kurz vor dem Tode, mit der gleichzeitigen Gegenwart einer ansehnlichen Menge Albumin ist gewiss sehr bemerkenswerth. Die grosse Menge phosphorsaurer Erdsalze in dem Harn der Analyse 5 mag seine Erklärung darin finden, dass der Patient eine reine und sehr reichliche animalische Kost in hiesigem Charité-Krankenhause erhielt. In dem Blute desselben Mannes, welches anderthalb Stunden nach der Mahlzeit gelassen wurde, fand ich 2,5 mit extractiven Materien vermischten Zucker, hingegen in dem Blute des Mädchen, früh nüchtern gelassen, eine nur durch Schwefelsäure, nicht durch den Geschmack zu erkennende Menge Zucker.

XIX.

Beobachtung des Cyanurin.

Von

Dr. J. F. SIMON.

In dem Harne eines in hiesiger Charité an *Catarrhus vesicae* leidenden Mannes fand sich ein sehr starker, schmuzig-licht-graublauer Bodensatz; zugleich enthielt der Harn sehr viel kohlensaures Ammoniak, welches sich schon in kurzer Zeit, nachdem der Harn gelassen worden war, entwickelte. Der Bodensatz bestand aus phosphorsaurem Kalk mit Magnesia und Blasenschleim. Wurde er im Wasserbade getrocknet und dann mit wasserfreiem Alkohol extrahirt, so färbte sich dieser lebhaft blau. Beim vorsichtigen Verdampfen des Alkohols schieden sich in geringer Menge blaue Flocken aus, die sich nicht in Wasser und nur wenig in Aether lösten. Wurden diese etwas stärker erhitzt, so ging die Farbe in Purpurroth über, und Aether färbt sich dann, damit in Berührung gebracht, mit ausgezeichnet schöner Purpurfarbe. Säuren veränderten ebenfalls die blaue Farbe in Roth. Der Patient genas bald und der Harn setzte wenig ungefärbten Bodensatz ab, so dass mir die Möglichkeit, eine grössere Menge dieses interessanten Stoffes, der mit dem Cyanurin Spangenbergs übereinstimmt, zu erhalten und zu untersuchen, entzogen wurde.

XX.

Ueber eine neue Säure aus dem Palmöl.

Von

FRÉMY.

(*Compt. rend. T. XI. pag. 872.*)

Die äusserst merkwürdigen Resultate, welche die HH. Pelouze und Boudet in der letzten Zeit über das Palmöl bekannt gemacht haben, mussten die Chemiker zu einem gründlichen Studium der festen Säure auffordern, welche man aus diesem Oele durch die Verseifung erhalten kann und welche sich, nach den Untersuchungen von Pelouze und Boudet, darin freiwillig bilden kann.

Die Versuche, welche ich hier vorlege, sind schon seit mehreren Monaten beendet. Ich hatte die Absicht, dieselben auszudehnen, indessen theilte mir Hr. Liebig mit, dass man in seinem Laboratorium zu ganz gleichen Resultaten gelangt sei wie ich selbst; ich glaubte daher, die Ergebnisse meiner Untersuchung hier unverzüglich mittheilen zu müssen.

Die feste Säure, welche ich aus dem Palmöl auf dem gewöhnlichen Wege abgeschieden habe, hat die grösste Aehnlichkeit mit der Margarinsäure. Sie hat denselben Schmelzpunct wie diese, nämlich 60°C. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

0,2605 gaben 0,711 $\ddot{C}$ und 0,295 $\dot{H}$.
0,2345 — 0,638 $\ddot{C}$ — 0,264 $\dot{H}$.

	1.	2.	At.	Ber.
C	75,4	75,1	C_{64}	75,37
H	12,5	12,4	H_{128}	12,40
O	12,1	12,5	O_8	12,23
	100,0	100,0		100,00.

Bis zu 250° erhitzt, krystallisirt die Säure aus Alkohol in kleinen, sehr harten Krystallen, während sie vorher in schönen Blättchen krystallisirt war.

Ich habe die so veränderte Säure analysirt; sie hatte keine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten:

0,279 Gr. Subst. gaben 0,775 $\ddot{C}$ und 0,314 $\dot{H}$.

C	75,20
H	12,49
O	12,31
	100,00.

Die Säure ist ohne Zersetzung flüchtig. Die analysirte Säure hatte folgende Zusammensetzung:

0,256 Gr. gaben 0,698 $\ddot{C}$ und 0,293 $\dot{H}$.

C	75,38
H	12,60
O	12,02
	100,00.

Die Sättigungscapacität wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestimmt:

von chlorsaurem Kali. Um die Formeln zu berechnen, habe ich das alte Atomgewicht der Kohle angenommen. Durch die Anwendung von Sauerstoff und die des neuen Atomgewichts für die Kohle, 75, würde keine Aenderung in den Formeln eingetreten sein. Ich füge noch hinzu, dass die Herren Pelouze und Boudet bei ihrer Analyse der festen Säure dieselben Zahlen erhalten haben, welche ich angeführt habe.

Nachschrift. Hr. Stenhouse hat in Prof. Liebig's Laboratorium gleichfalls die Säure des Palmöles untersucht; wir theilen einen Auszug seiner Arbeit, welche in den *Annal. der Chemie und Pharm.* publicirt ist (Bd. XXXVI. S. 50), hiermit. Zu bemerken ist noch, dass Hr. Frémy die Palmitinsäure als zweibasische Säure betrachtet, und zwar in Folge der Zusammensetzung des Ammoniaksalzes. Alle anderen Verbindungen lassen sich nach der Formel $C_{32} H_{64} O_4 = C_{32} H_{62} O_3 + H_2 O$ erklären, und zwar als einbasische. Das Ammoniaksalz ist dann das saure Salz oder vielmehr das Doppelsalz von palmitinsaurem Ammoniumoxyd und palmitinsaurem Wasser. Es ist somit nicht nothwendig, diese Substanz den zweibasischen Verbindungen beizuzählen. Hr. Frémy fand noch, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Palmöl dieselbe Säure entsteht. D. Red.

XXI.
Untersuchung des Palmöles und der Cacaobutter.

Von

J. STENHOUSE.

(Auszug aus den Ann. der Chem. und Pharm. B. XXXVI. S. 50.)

Das Palmöl wird, wie Zier, Pelouze und Boudet gezeigt haben, von selbst sauer. Der Gehalt an Säure beträgt in altem Oel oft $\frac{1}{3}$ seines Gewichts. Der Schmelzpunct des sehr alt scheinenden Oeles lag bei 37°. Es findet sich darin die von Frémy untersuchte *Palmitinsäure* und, von ihm gleichfalls bemerkt, *Oelsäure.* Dieses Oel wird mit Kali oder Natron verseift und die Seife durch Salzsäure oder Weinsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Säuren werden in Alkohol gelöst, die her-

nskrystallisirte Palmitinsäure wird mehrmals umkrystallisirt, ausepresst u. s. f.

Stenhouse fand die Zusammensetzung der Säure wie rémy $C_{32}H_{64}O_4$ und im wasserfreien Zustande an Silberxyd gebunden $C_{32}H_{62}O_3 + AgO$.

	1)	2)	3)	4)	At.		Ber.
Kohlenstoff	75,48	75,56	75,69	75,46	32 =	2446	75,37
Wasserstoff	12,41	12,51	12,48	12,51	64 =	399	12,40
Sauerstoff	12,11	11,93	11,83	11,83	4 =	400	12,23
						3245.	

	1)	2)	3)	At.		Ber.
Kohlenstoff	53,57	53,50	53,58	32 =	2446	53,35
Wasserstoff	8,63	8,64	8,54	62 =	387	8,44
Sauerstoff	6,35	6,41	6,43	3 =	300	6,54
Silberoxyd	31,45	31,45	31,45	1 =	1452	31,67
					4585.	

Für die freie Säure ergiebt sich aus Stenhouse's Analysen $C_{66}H_{128}O_8$.

C_{66}	5044	75,67
H_{128}	824	12,33
O_8	800	12,00
	6668	100,00.

Das Silbersalz stimmt indessen besser mit Frémy's Formel.

Im Barytsalze fand Stenhouse 22,91% Baryt, die Formel verlangt 23,39%.

Das Palmitin, die Verbindung von Palmitinsäure mit Glyceryloxyd, welches in heissem Weingeist fast unlöslich ist, wurde durch Auspressen und wiederholtes Auskochen des Oeles mit Alkohol von den Säuren getrennt. In Aether wird es mehrmals umkrystallisirt. Es schmilzt bei 48° C. und liefert durch Verseifen Palmitinsäure, welche bei 60° schmilzt. Es ist neutral, bildet, aus dem geschmolzenen Zustande erstarrend, keine Krystalle, sondern eine weisse durchscheinende, wachsähnliche Masse. Es ist dem Stearin sehr ähnlich. Das Palmöl enthält nur wenige Procente Palmitin. Es besteht aus:

	1)	2)	3)	At.		Ber.
Kohlenstoff	76,58	76,78	76,65	35	2675	= 76,73
Wasserstoff	11,99	12,29	12,27	66	412	= 11,80
Sauerstoff	11,43	10,93	11,08	4	400	= 11,47
					3487.	

Es besteht also das Palmitin aus:

1 At. Palmitinsäure	=	$C_{32}H_{62}O_3$
1 — Glycerin	=	$C_3\ H_4\ O$
1 — Palmitin	=	$C_{35}H_{66}O_4$.

Die Formel für das gewöhnliche Glycerin ist $C_6H_{14}O_5$. Jene ist einfacher, reiht sich als Oxyd an das Aethyl- und Methyloxyd und erklärt das Zerfallen des Glycerins durch Braunstein und Schwefelsäure in Ameisensäure und Kohlensäure:

$$C_3H_4O + O_5 = C_2H_2O_3 + H_2O + CO_2.$$

Bei der Destillation liefert das Palmitin Akrolein, aber keine Fettsäure, welche das Palmöl durch die darin enthaltene Oelsäure in grosser Menge bei der Destillation bildet. Wie Pelouze und Boudet fand Stenhouse freies Glycerin im Palmöl, doch nur sehr wenig. Ein bläulich-grüner Farbstoff im Oele rührte nicht von Kupfer, sondern von mechanisch beigemengten Pflanzensubstanzen her. — Schon kohlensaures Natron vermag das Oel zu verseifen.

Die Cacaobutter, von schwach gelblicher Farbe, kann durch kochenden Alkohol leicht entfärbt werden. Sie wird durch Aetznatron schwer verseift, liefert aber eine sehr schöne Seife. Die Butter fand Stenhouse bei 30°, Pelouze und Boudet bei 29° C. schmelzbar.

Die Säuren, die darin enthalten sind, werden durch Talgsäure, wenige Oelsäure und vielleicht Margarinsäure gebildet.

Stenhouse hat namentlich die Talgsäure untersucht. Er fand:

	1)	2)	3)	At.			Ber.
Kohlenstoff	76,82	76,61	76,85	68	=	5197,6	77,04
Wasserstoff	12,65	12,84	12,86	136	=	848,6	12,58
Sauerstoff	10,53	10,55	10,29	7	=	700,0	10,38
						6746,2.	

Der Aether besteht aus einer halbdurchsichtigen, weissen wachsähnlichen Masse. Stenhouse fand ihn zusammengesetzt aus:

	1)	2)	At.			Ber.
Kohlenstoff	77,35	77,30	72	=	5503,3	77,49
Wasserstoff	12,91	12,94	144	=	898,5	12,65
Sauerstoff	9,74	9,76	7	=	700,0	9,86
					7101,8.	

Der Aether besteht also aus 1 At. Säure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser. Die wasserfreie Säure besteht aus:

68C	5197,7	79,8
132H	823,6	12,6
5O	500,0	7,6
	6521,3	100,0.

XXII.

Nachträgliche Bemerkungen über die Ausmittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln.

Von

Dr. LUEDERSDORFF.

In Bezug auf meine Mittheilung über den obigen Gegenstand in *No. 15, Bd. XX. d. J.*, habe ich Folgendes nachzutragen. Die am angeführten Orte aufgestellte Präsumtion, dass Kartoffeln von einem *geringern* specifischen Gewicht als 1,083 nicht vorkommen dürften, hat sich *nicht* bestätigt. Der diessjährige Herbst stellte mir nämlich verschiedene Kartoffelarten gleich nach der Ernte zur Verfügung, deren spec. Gewichte weit unter dem genannten lagen. Hierdurch ist denn die bereits gegebene Tabelle zur Berechnung des Trocken- und Stärkegehalts unvollständig geworden; ich erlaube mir daher zu ihrer Vervollständigung folgenden Nachtrag:

Die spec. Gewichte mehrerer Kartoffelarten, sämmtlich den weissen Sorten angehörig, liegen zwischen den Zahlen 1,080 bis 1,070, das spec. Gew. einer Art reicht sogar bis 1,061 *). Ausserdem kommen häufig Kartoffeln vor, und namentlich in diesem Jahre, welche Arten angehören, deren spec. Gewichte bedeutend höher liegen als die einzelner Exemplare, ohne dass Verschiedenheit in der Grösse die Ursache hiervon ist. Kartoffeln, welche diese Anomalie zeigen, sind nur solche, die im hohen Grade von der sogenannten *Pockenkrankheit* befallen sind, und bei denen durch Mangel an hinreichender Reproduction die benagten Stellen — die Krankheit entsteht nämlich durch den Biss von Insectenlarven — nicht wieder vernarbt, sondern in einen schwammigen Zustand versetzt sind. Wird von solchen Kartoffeln das spec. Gew. entnommen, so fällt diess gewöhnlich sehr gering aus; doch nicht sowohl wegen ihres geringen Stärkegehalts, sondern deshalb, weil die schwammige Oberfläche *Luft* eingeschlossen enthält, welche natürlicher Weise das eigentliche spec. Gew. bedeutend vermindert. Dieser Umstand würde nun zu grossen Irrthümern Anlass geben, wenn sich demselben nicht auf leichte Weise begegnen liesse. Diess

*) Mandelkartoffel.

ist indess der Fall, und man braucht nur eine solche Kartoffel, nachdem man das absolute Gewicht bestimmt hat, unter Wasser sorgfältig mit der Hand auf der ganzen Oberfläche zu drücken, wodurch die in der schwammigen abgelösten Schale enthaltene Luft entweicht und ihre Stelle durch Wasser ausgefüllt wird. Nimmt man hierauf, wie gewöhnlich, das spec. Gew., doch mit dem Unterschiede, dass man die Kartoffel ¼ Stunde an der Wage im Wasser schweben lässt und dann erst notirt, so correspondirt das so gefundene Gewicht genau mit dem Trocken- und Stärkegehalt. Das längere Verweilen der Kartoffel im Wasser ist deshalb nöthig, weil nur nach und nach die letzten Antheile der in der krankhaften Schale noch zurückgehaltenen Luft vom Wasser resorbirt werden, die Wage also inzwischen der genannten Zeit sich immer noch nach der Seite der Kartoffel hin senkt. Es kann hier nicht die Rede davon sein, dass auch die von Seiten des Wassers resorbirte Luft auf das spec. Gew. influirt, das spec. Gew. des Wassers also nicht mehr 1,000 ist, da für den vorliegenden Zweck auf die entfernteren Decimalstellen, auf welche diess nur von Einfluss ist, überhaupt nicht Rücksicht genommen wird.

Bei gut vernarbten pockigen Kartoffeln ist diese Vorsicht kaum nöthig, doch es ist immer gut, auch solche Kartoffeln nach Bestimmung des absoluten Gewichts unter Wasser mit der Hand etwas abzureiben, um so auch die äusserlich anhaftenden Luftbläschen zu entfernen.

Die für die höheren spec. Gewichte bereits entworfene Tabelle, bei der ich bemerken muss, dass durch ein Versehen die zur Berechnung des Stärkegehalts aufgestellten Factoren nicht die reine Stärke, sondern dieselbe in Gemeinschaft mit den übrigen auflöslichen Bestandtheilen der Kartoffeln angeben, würde jetzt, durch die späteren Untersuchungen vervollständigt und mit den richtigen Factoren versehen, diese sein:

28	27	26	24	22	20	18	16
1,129	1,119	1,114	1,109	1,104	1,082	1,074	1,068
1,120	1,115	1,110	1,105	1,083	1,075	1,069	1,061
21	20	19	17	15	13	11	9.

Die Zahlen, welche *über* den Columnen stehen, in denen die Grenzen (nicht Ganzen, wie in No. 15, Heft 7, Bd. XX. *d. J.* steht) der diesen Zahlen zugehörigen spec. Gewichte enthalten sind, sind die Multiplicatoren zur Berechnung des gesammten *Trockengehaltes* der Kartoffeln; die Zahlen *unter* den genannten Columnen sind dagegen die Multiplicatoren zur Berechnung des reinen *Stärkegehalts*.

XXIII.

Ueber das Tönen erhitzter gläserner Röhren.

Von

C. MARX.

Die Erfahrung, dass Röhren, welche an dem einen Ende mit einer Kugel versehen sind, bei der Glühhitze zu tönen anfangen, hat sich gewiss solchen, die mit der Bearbeitung des Glases vor der Lampe sich beschäftigen, häufig dargeboten, ohne dass sie jedoch weiter beachtet und verfolgt worden wäre. Die erste öffentliche Notiz hierüber finde ich in Gilbert's *Annalen der Ph.* vom J. 1804 (Bd. XVII. S. 482), wo ein Dr. Castberg aus Wien meldet, dass er daselbst eine Art von *glühender Glasharmonika* gesehen habe. Auch führt er an, dass er mit einigen dortigen Physikern verschiedene, doch unbefriedigende Versuche über die Entstehung des Tones angestellt habe. Ohne hiervon etwas zu wissen, ward ich vor etwa 13 Jahren zuerst auf dieses Phänomen aufmerksam und glaubte sofort, es zur Construction eines eigenthümlichen musikalischen Instrumentes benutzen zu können. Ich kam auch mit einem solchen zu Stande und bewahre noch jetzt ein solches, wo 13 Röhren, welche die Töne $c - \bar{a}$ angeben, so angeordnet sind, dass sie durch einen mit Weingeist gespeisten Lampenapparat gleichzeitig zum Glühen gebracht werden können. Das offene Ende einer jeden Röhre ist mit einer durch eine Feder angehaltenen Klappe verschlossen, wodurch ihr Tönen verhindert wird; so wie man nun in einer damit in Verbindung gesetzten Tastatur irgend eine Taste niederdrückt, so öffnet sich die Klappe der dazu gehörigen Röhre und sie giebt einen gleichförmigen, nicht sehr starken, aber angenehmen Ton an. Nur *ein* Umstand ist hierbei misslich; bei der Hitze, die zum gehörigen Ansprechen und Aushalten des Tones unerlässlich ist, geschieht es häufig, dass die Kugeln etwas zusammensintern, oder die dünnen Hälse, die unmittelbar daran sitzen, sich verbiegen. Hierdurch entsteht denn ein Verstimmen des Tones, welchen wieder zu rechte zu bringen, keine ganz leichte oder einfache Sache ist. Da meine Bemühungen, diesem Uebelstande abzuhelfen, keinen ganz genügenden Erfolg hatten, so liess ich den Gegenstand endlich liegen und das war auch die Ursache,

dass ich der vorläufigen Nachricht hiervon, die im *Jahrbuche der Chemie und Physik* von Schweigger und Schweigger-Seidel 1827. I. 1. S. 132 steht, die beabsichtigte ausführliche Abhandlung nicht nachfolgen liess.

Neuerlich hat nun der Franzose Pinaud denselben Gegenstand, als wäre er etwas ganz Neues, zur Sprache gebracht. In seinem Aufsatze, der in Poggend. *Annalen* B. XLII. S. 610 übertragen ist, findet sich jedoch viel Mangelhaftes und namentlich ist die Erklärung des Grundphänomens offenbar falsch. Da nun gerade diese vor Kurzem in dem „*Repertorium der Physik*", herausgegeben von Dove, Bd. III., als eine ausgemachte physikalische Thatsache angenommen und hingestellt ist, so möchten nachfolgende Bemerkungen, die ich aus meinen schon längst angestellten Versuchen entnehme, nicht überflüssig sein.

Die Röhren, welche sich zum Tönen besonders eignen, dürfen nicht von zu dickem Glase und etwa von der Weite derer sein, die zu Aräometern genommen werden. Obgleich solche Röhren, nachdem eine Kugel angeblasen worden, nicht selten tönen, so ist es doch zur leichtern Erhaltung des Tones viel vortheilhafter, zwischen Röhre und Kugel einen dünn ausgezogenen Hals anzubringen. (S. beistehende Figur.)

Die ursprüngliche Entstehung, so wie die nachherige willkührliche Wiederholung des Tones ist nun von einem gewissen Verhältniss dieser 3 Theile (Röhre, Hals, Kugel) abhängig, worüber sich jedoch kaum allgemeine Regeln geben lassen, da man bei einiger Uebung leicht die entsprechenden Abmessungen herausfindet. Aber die Höhe des Tones ist nicht minder durch das Verhältniss jener 3 Theile bedingt, und hierüber lehrt die Erfahrung Folgendes:

Den grössten Einfluss auf die Höhe des Tones hat das Volumen der *Kugel*, indem er um so tiefer wird, je grösser diese ist. Sehr viele Male kann man eine schon gebildete Kugel in der Flamme einsintern lassen und dann wieder aufblasen, wobei man nach dem jedesmaligen Volumen der Kugel Töne erhält, die über eine Octave im Umfange haben. Dieser Umstand, der für das beliebige Abstimmen der Töne so bequem ist, hat indessen den Nachtheil, dass, wenn man einen Ton festhalten will und die Kugel in eine starke Weingeistflamme hält,

sie, wenn auch um ein Geringes, einsintert und den Ton in die Höhe zieht. Durch strengflüssiges Glas und dickere Kugelwände kann man diesem Uebelstande etwas abhelfen, aber nie ganz steuern. Das einzige, doch schwer ausführbare Mittel wäre, wenn man Röhre und Kugel von Metall verfertigen könnte.

Einen weniger bedeutenden Einfluss hat der *Hals*. Er äussert sich auf eine doppelte Weise, indem der Ton sich *vertieft*, sowohl wenn der Hals *länger* als wenn er *enger* wird. Eine Biegung oder Krümmung des Halses verändert den Ton nicht, vorausgesetzt, dass hierbei weder in seiner Länge noch in seiner Weite eine Aenderung bewirkt werde. Auffallend ist folgender Umstand: Wenn bei einer Kugelröhre, die einen bestimmten Ton giebt, der Hals etwas eingeschmolzen wird, wobei also der Ton sich erhöht, so kommt derselbe, auch wenn man hierauf die Kugel mehr aufbläst, doch nicht wieder zu der vorigen Tiefe zurück.

Den dritten und nicht unbeträchtlichsten Antheil an der Beschaffenheit und Höhe des Tones hat die *Röhre*. Wird der Durchmesser derselben vergrössert, so erhöht sich der Ton; wird ihre Länge vergrössert, so vertieft er sich. Der Ton bleibt ungeändert, wenn die Röhre, unbeschadet ihrer übrigen Dimensionen, gebogen wird oder, nach Art einer Trompete, mehrere Umwindungen erhält. Wird sie irgendwo in ihrer Länge durchbohrt, so steigt der Ton in die Höhe. Ueberhaupt scheinen hier alle Verhältnisse, die sonst auch den Ton in offenen Röhren bestimmen, hier einzutreffen. Nur ist dabei zu berücksichtigen, dass sowohl Kugel als Hals mit als ein Theil der Röhrenlänge zu betrachten sind. Diesen Theil jedoch genau in Rechnung zu bringen, ist, vorzüglich wegen der in ihnen enthaltenen erhitzten Luft, deren Temperatur kaum zu ermitteln ist, jedenfalls eine schwierige Sache.

Einige numerische Angaben, welche jedoch durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen, mögen diese Sätze erläutern. Eine Röhre gab den Ton *a*. Die Länge der Röhre betrug 4,3 par. Zoll, ihr Durchmesser 0,21″, die Länge des Halses 2″, sein Durchmesser 0,035″. Mit Quecksilber gefüllt, fasste die Kugel 54,6, der Hals 9,4, die Röhre 591,2 Gewichtsth. Wurde die Kugel eingeschmolzen, so dass der Ton sich erhöhte, so fasste sie, als sie den Ton *c* angab, 34 Gewichtstheile, als sie

f angab, 13,8. Ward sie sodann wieder aufgeblasen, so dass sie 90,6 Gewichtsth. fasste, so gab sie den Ton *F*, und diese beiden Töne waren die Grenzen, bis wie weit die Töne konnten gebracht werden. — Eine andre Röhre gab auch den Ton *a*. Die Kugel fasste 71,2, der Hals 17, die Röhre 374,8 Gewichtsth. — Eine Röhre, deren Hals 2 Zoll lang war, gab, als derselbe um die Hälfte verkürzt worden, einen Ton, der etwa um ¾ höher war. — Eine Röhre gab den Ton *C*; in der Hälfte mit einem Loche durchbohrt, den Ton *D*. — Eine Röhre gab den Ton *E*; wenn bei derselben Kugel und Hals unverändert gelassen, eben so auch die Länge der Röhre, die 2,35 betrug, ihr Durchmesser jedoch, der 0,10 betrug, bis auf 0,22 erweitert ward, so stieg der Ton bis auf *Fis*. — Von einer Röhre, die den Ton *C* gab, ward ¼ abgeschnitten, er stieg bis auf *Cis*; ward dann noch ¼ weggenommen, so stieg er bis auf *D*.

Ueber den Ursprung des Tönens selbst glaubte ich sofort, nachdem ich dasselbe zuerst beobachtet hatte, könne kaum ein Zweifel obwalten, indem es von der aus der erhitzten Kugel hinausgetriebenen Luft herrühre, deren Stoss die kältere Luft, auf welche sie trifft, in Schwingungen versetzt. Um so mehr setzte mich folgende Erklärung von Pinaud in Verwunderung: „Die in der Kugel befindliche Feuchtigkeit werde durch die Wärme ausgedehnt und verdichte sich darauf an den Wänden der kalten Röhre. Dadurch entstehe ein leerer Raum, welcher durch die feuchte Luft sogleich wieder ausgefüllt werde. Diese Luft bringe auf's Neue Feuchtigkeit in die Kugel, welche wiederum ausgedehnt und in der Röhre niedergeschlagen werde u. s. f., so dass durch die fortwährende Unterbrechung des Gleichgewichts die Lufttheilchen in der Röhre, parallel der Axe, hin und her bewegt und dadurch in tönende Schwingungen versetzt und darin erhalten werden.“ Hierzu wird in dem oben angeführten „*Repertorium*“ S. 101 noch Folgendes bemerkt: „*Mit Recht* findet also Pinaud in dieser Erscheinung ein Analogon der *chemischen Harmonika*, indem der Unterschied beider Tonbildungen nur darin beruht, dass im ersten Falle der Wasserdampf schon fertig vorhanden ist, im letztern aber erst aus seinen Elementen gebildet wird.“

Hiergegen spricht aber schon die einfache Erfahrung, dass

die Röhre tönt, wenn die Kugel bis nahe zum Glühen erhitzt ist, und dass das Tönen so lange fortdauert, als man das Erhitzen fortsetzt. So habe ich eine Röhre eine ganze Stunde hindurch ununterbrochen tönen lassen. Ist es nun denkbar, dass in einer fortwährend so stark erhitzten kleinen Glaskugel Wasserdunst vorhanden sein oder immer von Neuem sich darin bilden könne? Eine Spur von Feuchtigkeit findet sich an den Wänden einer jeden an einem Ende verschlossenen Glasröhre, und sie lässt sich durch kein austrocknendes Mittel, sondern nur durch Erhitzen entfernen. Ist sie aber entfernt, wie soll sie sich da wieder erzeugen, um Stunden lang sich fortdauernd wieder zu verdichten? Wie kann bei anhaltender Glühhitze die äussere feuchte Luft in die Kugel dringen? Ich habe Röhren so trocken, als sie nur zu erlangen waren, angewandt, aber das Tönen fand statt, eben so, als wenn ich sie vorher absichtlich etwas befeuchtet hatte. Für die Erzeugung des Tones bleibt in diesem Falle kein anderer physikalischer Grund übrig, als die durch Hitze ausgedehnte und aus der Kugel herausgetriebene atmosphärische Luft, die an einer gewissen Stelle auf die äussere kältere Luft trifft. Indem diese in jene eindringt, jene aber mit stets erneuter Elasticität auf diese stösst, entsteht ein anhaltendes, äusserst rasches Hin- und Herbewegen, wodurch endlich die Luft in der Kugel, so wie die Luftsäule der ganzen Röhre in stehende Schwingungen geräth. Diese kann man sichtbar machen, wenn man etwas Tabaksrauch in die Röhre bläst. Der Vorgang ist, der Hauptsache nach, ganz derselbe als in dem Brummkiesel oder Brummtopf, einem bekannten Spielzeug der Kinder. Die durch den Umschwung in eine grössere Centrifugalgeschwindigkeit versetzte und aus der Oeffnung hervordringende Luft stösst auf die äussere ruhende, wird von dieser zurückgetrieben und treibt diese zurück; so entsteht wiederum eine Folge von Oscillationen, welche der Luft in der höhern Kugel sich mittheilt und sie zum Tönen bringt. Dieses kleine Instrument ist daher ganz geeignet, die hier betrachtete eigenthümliche Art der Tonerzeugung zu verdeutlichen. Es ist auch vor Kurzem wirklich in den Kreis der physikalischen Apparate aufgenommen worden in dem (durch den Tod des Verfassers leider bis jetzt unvollendet gebliebenen) Werke von Hauch,

Det Physiske Cabinet, Kjoebenhaven 1836. I. 867, wo es beschrieben ist, mit der Abbildung auf Tab. XV. 7.

Möglich, dass auf demselben Grunde das bekannte Tönen der von der Sonne getroffenen Memnonssäule beruht (was ich auch in der oben angeführten vorläufigen Notiz angedeutet habe). In Brewster's *Briefen über die natürliche Magie* (übersetzt von Wolff. Berlin 1833. S. 278 — 286) wird die Erklärung von Dussaulx gebilligt, dass die aus der hohlen Statue bei der Erwärmung hervordringende Luft den Ton verursache. Auch wird dabei an das Tönen gewisser Felsen am Orinoco (*Coxas de musica* genannt), deren Temperatur oft 10—20° höher als die der umgebenden Atmosphäre, so wie an die Erklärung Al. von Humboldt's erinnert: „Können nicht diese Orgeltöne, welche, wenn Jemand auf den Felsen schläft, von diesem gehört werden, während sein Ohr mit dem Steine in Berührung ist, von einem Luftstrome herrühren, der aus den Spalten dringt?" Am Schlusse möge es noch erlaubt sein, der Theilnahme zu gedenken, welche der hochverehrte Goethe diesem Gegenstande zugewendet. In einem Briefe desselben (Weimar, 4. Mai 1827) heisst es: „Sie haben uns auf ein Tönen aufmerksam „gemacht, welches Glasröhren von einer gewissen Gestalt in der „Flamme der Glasbläserlampe verursachen. Da Sie nun in Ver„bindung mit einem vorzüglichen Mechanikus dieser Erscheinung „so weit sich bemächtigt haben, dass Sie ein musikalisches In„strument auf solcher Basis zu errichten, das Zutrauen gewon„nen, so wollte ich Sie dringend ersuchen, gedachtes Erhitzen „und Erglühen zwischen der doppelten Spiegelung vorzuneh„men, da denn wahrscheinlich die bekannten gefärbten Figuren „in ihrem Entstehen und Verschwinden zum Vorschein kom„men und ihre Verwandtschaft mit den Chladni'schen genauer „documentiren werden. Die Sache interessirt mich höchlich; da „ich mich aber mit diesen schönen und wichtigen Angelegen„heiten gegenwärtig nicht befassen darf, so würde mir doch „höchst angenehm sein, bei glücklichem Gelingen den Apparat „bezeichnet zu sehen, wodurch die Erscheinung am leichtesten „und sichersten sich darstellen lasse. Sollte hierbei jedoch Ei„niges vorkommen, was zu dem Geheimniss Ihrer Unterneh„mung gehörte, so verspreche solches treu zu bewahren, allen-

„falls auch schon mit der blossen Nachricht, dass der Versuch „gelungen sei, mich zu begnügen.“

In der Antwort beeiferte ich mich, die Beschaffenheit der ganzen Vorrichtung genau anzugeben und dabei auseinanderzusetzen, wie der angedeutete Versuch unter diesen besonderen Umständen sich nicht wohl ausführen lasse, wenigstens nicht geeignet sei, zu einem befriedigenden Resultate zu führen, dass jedoch dieses Resultat sich auf einem andern Wege erreichen lasse. Wenn man nämlich eine Glasplatte oder einen Glasstreifen entweder durch Streichen mit einem Geigenbogen oder dadurch, dass man ein senkrecht darauf befestigtes Glasstäbchen mit einem feuchten Tuchlappen reibt, zum Tönen bringt und sie dann zwischen den gekreuzten Spiegelapparat hält, so sieht man, dass sie während des Schwingens das verdunkelte Licht wieder herstellen (depolarisiren). Die tönenden Schwingungen scheinen also die Glastheilchen zu veranlassen, sich momentan nach einem krystallinischen Gefüge zu ordnen. Weiter aber dürfte sich die Analogie nicht wohl verfolgen lassen.

XXIV.
Ueber die Ausdehnung der Körper beim Erstarren.

Von

C. MARX.

Die bei manchen Körpern während ihres Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Zustand stattfindenden normalen Erscheinungen verdienen in mehrfacher Hinsicht die Aufmerksamkeit des Naturforschers. Sie sind jedoch bis jetzt wenig beachtet oder weiter verfolgt worden. Einige Untersuchungen hierüber habe ich vor 10 Jahren in dem *Jahrbuche d. Chemie und Physik* von Schweigger und Schweigger-Seidel niedergelegt. Gegenwärtig beabsichtige ich, das, was seitdem von mir oder Anderen über diesen Gegenstand beobachtet worden, mitzutheilen.

Als eine der ersten beglaubigten Erfahrungen, dass metallische Stoffe sich beim Erstarren, ähnlich dem Wasser, ausdehnen, galt mir früher die von dem jüngern Erman bei dem

Rose'schen leichtflüssigen Metallgemisch gemachte, die ich aus der Eigenschaft des darin enthaltenen Wismuths erklärte. Ich finde nun, das jene Erfahrung schon länger vorhanden war. Bei der Einrichtung der rotirenden Dampfmaschinen, wo der Dampf in ein hohles, mit Klappen versehenes Rad eintritt und das in der einen Hälfte befindliche Wasser vor sich hertreibt, schlug Onions im Jahre 1811 vor, statt des Wassers ein unter dessen Siedehitze schmelzendes Metallgemisch zu nehmen, welches bei seinem grössern Gewicht ungleich wirksamer sei. Er nahm auch ein Patent darauf, fand sich jedoch bald genöthigt, von diesem Vorschlage wieder abzugehen, weil er fand, dass das Metallgemisch beim Erkalten die Röhre, worin es sich befand, *durch seine Ausdehnung zersprengte*. Vgl. Millington, *Grundriss der theoretischen und Experimentalphysik*. Deutsche Uebers. Weimar 1825. I. 395.

Die Eigenschaft des *Wismuths*, Glasröhren mit dünnen Wänden, in welchen man es während des Geschmolzenseins aufgesogen hat, beim Erkalten zu zersprengen, kann man benutzen, um sich längere Drähte von diesem Metalle, die sonst kaum zu beschaffen sind, zu verfertigen. Konnte ja Pouillet (*Lehrbuch der Experimentalphysik*. 3. Aufl. I. §. 283) das elektrische Leitungsvermögen dieses Metalles direct nicht genau bestimmen, weil es zu schwer fiel, dünne Stangen von beträchtlicher Länge und gleich bleibendem Durchmesser zu bereiten. Stellt man jene Versuche an, so bemerkt man fast immer, dass der Metallfaden an beiden Enden beim Erstarren sich oft um mehrere Linien plötzlich ausdehnt. Wird diese Ausdehnung durch einschliessende feste Wände verhindert, so dringt das Metall seitwärts oder, wo es nur irgend einen Ausweg findet, in dicken Auswüchsen hervor. Dieses scheint K. Karmarsch übersehen zu haben in seiner Abhandlung „*über das Schwinden der Metalle beim Giessen*“ (*Jahrb. des polytechnischen Instituts in Wien*, Bd. XIX. S. 94 u. ff.). Er bestimmte nämlich das Schwinden so, dass er die Metalle (Zink, Blei, Zinn und Wismuth) in einem *offenen* eisernen Eingusse zu quadratischen Stäbchen formte und die erfolgte und *gemessene* Zusammenziehung mit der nach dem bekannten Ausdehnungs-Coëfficienten *berechneten* verglich. Vom Wismuth heisst es nun: „Von 0° bis 80° beträgt seine Ausdehnung nach Smea-

von 0,00139167, folglich bis zu 199°, wo es schmilzt, 0,00346178 oder $^1/_{289}$. Die Zusammenziehung, welche von dem Erkalten allein herrührt, ist demnach $^1/_{290}$. Hiermit stimmt die Schwindung ($^1/_{265}$) so nahe überein, dass man beide für gleich ansehen darf. Diess beweist, dass beim Erstarren des Wismuths keine Zusammenziehung stattfindet. Ob im Gegentheile eine Ausdehnung eintritt, konnte bei dem Giessen in einer unnachgiebigen eisernen Form nicht an der Länge der Stäbe bemerkt werden.“ — Auch über Messing-, Glocken- und Kanonenmetall sind daselbst Versuche angegeben, jedoch nicht über *Kupfer*. Dieses zeigt nach Karsten (*Abhandlungen der Berliner Academie d. W.* 1832, auch abgedruckt in Schweigger's *Jahrbuch*, 1832. Heft 22. S. 280) beim Erstarren ein Auswachsen; doch lässt dieses, wie auch Karsten bemerkt, Höhlungen zurück, wodurch es sich mehr den beim Silber als den beim Wismuth beobachteten Erscheinungen nähert. — Von dem *Neusilber* jedoch ist angegeben (in Dingler's *polytechn. Journal*, Bd. LXXIX. S. 363), dass eine daraus gegossene Platte sich unmittelbar nach dem Ausgiessen stark ausdehne und dann wieder zusammenziehe. Diess wird auch allgemein von dem *Eisen* angenommen und seine Eigenschaft, die Gussformen scharf auszufüllen, hieraus abgeleitet, weil es bei der plötzlichen Ausdehnung gewaltsam in die kleinsten Vertiefungen der Form hineingepresst wird. Erst nachher tritt die Zusammenziehung ein. Die Kraft, womit diese stattfindet, ist nach der Berechnung von Bischoff (*die Wärmelehre des Innern unseres Erdkörpers*, Leipz. 1837. S. 452) stärker als die Cohäsion des Eisens, d. h. stärker als ein Druck von 150000 Pfd. auf einen Querschnitt von 5 Quadratzoll. Ueber das Verhältniss jener Ausdehnung zu dieser Zusammenziehung stellt Karmarsch (a. a. O.) folgende Berechnung an: „Nach Daniell liegt der Schmelzpunct des Gusseisens bei 1224° R. Die lineare Ausdehnung kann nach den Untersuchungen von Roy zu 0,00001387 für jeden Grad angenommen werden, was für 1224° 0,01697688 oder nahe an $^1/_{59}$ beträgt. Das nach dem Schmelzen eben erstarrte Gusseisen muss sich folglich um $^1/_{60}$ bis zum gänzlichen Erkalten zusammenziehen, wobei (freilich gegen die Erfahrung, doch ohne Nachtheil für das Wesentliche der Betrachtung) die Ausdehnung als gleichförmig bei allen Temperaturen angenommen

ist. Nun lehrt die Beobachtung, dass das Schwinden des Gusseisens nur etwa $1/_{96}$ beträgt, mithin bedeutend geringer ist als die eben berechnete Zusammenziehung beim Erkalten. Man muss hieraus schliessen, dass das Eisen im Erstarren selbst sich *ausdehnt*, und die Erfahrung bestätigt diess, da man weiss, dass auf schmelzendem Gusseisen die noch ungeschmolzenen Stücke desselben Eisens schwimmen, folglich das Metall im festen Zustande (aber bis nahe zum Schmelzpuncte erhitzt) specifisch leichter ist als im geschmolzenen Zustande." — Diese letztere Angabe, die ich auch schon anderwärts, jedoch immer ohne Beibringung bestimmter Erfahrungen, angeführt gefunden, hatte mich schon früher zu eigenen Versuchen über dieses Verhalten des Gusseisens veranlasst. Da jedoch der beschränkte Raum eines chemischen Laboratoriums sich wenig dazu eignet, so ersuchte ich zwei meiner werthen Zuhörer, die Herren Bredenschey und Rabert, die bei den herzogl. braunschweigischen Eisenwerken Rübeland und Carlshütte auf dem Harze angestellt sind, sie daselbst in einem grössern Maassstabe zu veranstalten. Auch hatten sie die Güte, im Frühjahre 1839 sich damit zu beschäftigen.

Die Versuche in Carlshütte wurden beim Cupolofen gemacht, welcher mit harten Holzkohlen betrieben wird und graues Hohofen-Roheisen zum Behufe der Giessereien, die grösstentheils Herd- und Kästchenöfen, Wagenbüchsen, Maschinentheile und dergl. liefern, umschmilzt. Der Ofen ist ungefähr 18 Fuss hoch, von Sandsteinen erbaut, mit eisernen Platten umfasst und zusammengehalten, hat eine Art Gestell mit Vorherd und wird demselben der Wind (erhitzt und mit einer Pressung von etwa 1 Zoll Quecksilberstand) durch *eine* Form zugeführt. Im Herde selbst können 12—14 Ctr. flüssiges Roheisen gehalten werden, welches beim gaaren Gange, den der Ofen während der Versuche zeigte, weiss und dünnflüssig erscheint. Bei der Verschiedenheit, welche die unter verschiedenen Umständen erzeugten Roheisenarten zeigen, wurden, um der Gleichartigkeit des Eisens versichert zu sein, zu den Versuchen solche Stücke genommen, welche an demselben Tage erblasen, aber wieder erkaltet waren. Es wurden von den sogenannten Eingüssen (Theilen des Gusses, welche in den Einführungsröhren erkalten) mehrere Stücke vom anhängenden Sande befreit und mit der

Feile so bearbeitet, dass sie eine vollkommen freie und glatte Oberfläche zeigten. Sie waren von verschiedener Gestalt, theils Cylinder von 1—1½ Zoll Dicke und 3—5 Zoll Höhe, theils linsenförmig, mit 3—4 Zoll Durchmesser; ein Stück war etwa 3 Z. lang, 1½ Z. breit und 1 Lin. stark. Diese wurden nach einander in den mit flüssigem Eisen gefüllten Vorherd des Cupolofens geworfen. *Sie schwammen sämmtlich auf dem geschmolzenen Metall und wurden mit sichtlicher Gewalt emporgetrieben*, sobald man sie mit einem Eisenstabe zum Untertauchen zwang. Das Eisen war im Bruche grau und krystallinisch. Ein Stück, welches nach dem Versuche zerschlagen wurde, zeigte in einem Blasenraume ziemlich deutliche Krystalle; andere Stücke hingegen waren ohne irgend bemerkbare Höhlungen. Ausserdem wurden auch verschiedene Stücke andern Roheisens, worunter auch englisches Conksroheisen, in den Herd gebracht, und alle blieben oben schwimmend. Ein Stück Stabeisen, cubischer Form, von 2—3 Cubikzoll Inhalt, welches zuvor tüchtig mit dem Handhammer im rothglühenden Zustande gehämmert worden und sodann hineingebracht war, kam nicht wieder zum Vorschein.

Ganz ähnliche Versuche wurden in Rübeland mehrere Tage hinter einander angestellt, und zwar auch beim Cupolofen (da der Hohofen gerade einer starken Reparatur unterzogen werden musste), theils im Vorherde, theils in sogenannten Giesskellen. 4 Stück alte Kanonenkugeln wurden, gehörig gereinigt, in den Vorherd, wo das flüssige Eisen angesammelt und von der Schlacken- und Gestübedecke befreit war, geworfen. 3 davon schwammen oben, die vierte war jedoch nicht wieder aufzufinden. Von verschiedenen Eingüssen schwammen die meisten, einige derselben kamen indessen nicht zum Vorschein, und es möchte deshalb die Vermuthung Glauben gewinnen, dass diese am Hintergestelle wieder in die Höhe gestiegen seien. Da die gusseisernen Kugeln gewöhnlich in der Mitte hohl ausfallen, so wurde eine derselben zerhauen und es fand sich auch in der Mitte eine nicht unbeträchtliche Höhlung. Nun wurden 4 Stücke Roheisen aus einer vollen Masse ausgehauen und ihnen ungefähr eine cubische Form von 3—6 Cubikzoll Inhalt gegeben. Von diesen schwammen 3 Stücke und 1 Stück war wieder verschwunden. Stabeisen, welches von einem gewöhnlichen Reife

abgebauen worden war, zeigte sich nach dem Einwerfen in den Herd nicht wieder.

Die abnormen Erscheinungen, welche beim Uebergange in einen neuen Aggregationszustand stattfinden, treten am schärfsten und reinsten an den Metallen hervor, theils weil sie einfacher Natur sind, theils weil sie durch Einfluss der Schmelzhitze am wenigsten chemisch verändert werden. Sie sind jedoch auch mehr oder weniger an manchen ihrer Verbindungen so wie an vielen anderen zusammengesetzten Stoffen wahrzunehmen. Von dem *Bleioxyd* habe ich gezeigt, dass es, wenn es aus dem geschmolzenen in den festen krystallinischen Zustand übergeht, im Augenblicke des Festwerdens mit grosser Gewalt sich ausdehnt und auswächst. Verschieden davon ist die längst bekannte Erscheinung beim *phosphorsauren Bleioxyd*, dessen geschmolzene Kugel im Momente des Erstarrens sich zu einem regelmässigen Polyeder *zusammenzieht*. Bei den Erd- und Steinarten kommen gewiss ähnliche Verhältnisse vor, sie lassen sich nur wegen der in der Regel geringen Schmelzbarkeit schwierig beobachten. Vielleicht aber, dass gerade hierin die Lösung eines der wichtigsten geologischen Probleme, ich meine die Ursache des Emportreibens geschmolzener Felsmassen, verborgen liegt. Schon in meinem ersten Aufsatze über diesen Gegenstand habe ich auf diese Analogie aufmerksam gemacht, und Jedem, der z. B. das Auswachsen bei einer etwas grossen Wismuthmasse beobachtet, wird sich die Frage, ob nicht das jetzt fast allgemein angenommene Hervordringen ganzer Gebirgszüge aus dem Innern der Erde auf einem solchen Grunde beruhe, fast von selbst darbieten. Eine entscheidende Beantwortung würde sich nur dann geben lassen, wenn man nachzuweisen vermöchte, dass jene geschmolzenen erdigen Stoffe während der Abkühlung einen Zeitpunct erreichten, wo ihr Raumumfang sich vergrösserte, wo also die überschüssige Masse noch flüssig herausgepresst wurde. Wenn man diesen unmittelbaren Beweis nicht zu führen vermag (und es möchten sich ihm wohl unübersteigliche Schwierigkeiten entgegensetzen), so bleiben noch zwei andere, mehr indirecte, übrig, wovon der eine auf dem Gange der Abkühlung, der andere auf dem Verhältnisse der spec. Gewichte beruht. Wenn eine erhitzte feste oder flüssige Masse in einem freien Raume sich abkühlt, so

folgt die Abkühlung, so lange nicht plötzliche Veränderungen im Innern, Ausscheidungen, Ausdehnungen, Zusammenziehungen stattfinden, den bekannten Gesetzen; wo aber jenes der Fall ist, da zeigt ein hineingehaltenes Thermometer durch seinen unregelmässigen Gang die eintretenden Veränderungen an. So gaben die Beobachtungen, die ich über den *Schwefel* bekannt gemacht, die seltsamen Dichtigkeitswechsel zu erkennen, die in den verschiedenen Perioden seines Flüssigseins sich einstellen. In ähnlicher Weise stellte Bischoff (*a. a. O.* S. 506) Versuche mit einer grossen geschmolzenen Kugel von *Basalt* an und bemerkte, dass zu einem gewissen Zeitpuncte das Thermometer plötzlich still stand und längere Zeit anhielt. Er leitete diese Erscheinung „von der Erstarrung der Kugel im Innern und von der dadurch entwickelten latenten Wärme, welche sich auf der Oberfläche äusserte," ab. Da jedoch die Erstarrung eher von aussen nach innen, als umgekehrt, sich verbreitete, so möchte jener Stillstand vielmehr aus einer anderweitigen Dichtigkeitsänderung, deren Beschaffenheit bisher noch unerforscht ist, zu erklären sein.

Nicht minder wichtig in geologischer Hinsicht als der Basalt ist die *Lava*, und von dieser ist eine unzweideutige Angabe vorhanden (Poggend. *Ann. d. Phys.* XXXIX. 98, bei Gelegenheit der *Theorie Poisson's über die Erdwärme*), indem von ihr ausgesagt wird, dass *feste Lava auf flüssiger schwimme.* - Da indessen diese Angabe ohne weitere Beglaubigung hingestellt ist und mich das Factum, wenn es sich bestätigte, sehr interessirte, so nahm ich Veranlassung, Hrn. Al. von Humboldt (den ich das Glück hatte, bei Gelegenheit der Jubelfeier der Göttinger Universität zu sprechen) darüber zu befragen. Derselbe äusserte, dass er sich nicht erinnere, eine solche Erscheinung je wahrgenommen zu haben; doch habe er auch nie seine Aufmerksamkeit speciell darauf gerichtet. Er glaubte, dass vielleicht Hr. Dr. Abich genauere Auskunft darüber zu geben vermöchte. Als ich späterhin diesen meinen geehrten Freund darauf anredete, so konnte auch er, bei seinen vielen Beobachtungen auf den italiänischen Vulcanen, sich nicht entsinnen, feste Lava auf flüssiger schwimmen gesehen zu haben, da in der Regel, um zufällig ein solches Phänomen wahrzunehmen, die Umstände zu ungünstig seien. Er versprach je-

Salpetersaures Silber fliesst leicht und erstarrt sehr rasch mit krystallinischem Gefüge.

Salpetersaures Kali. Wird dieses Salz vollständig geschmolzen und sodann in ein porzellanenes Gefäss ausgegossen, so tritt bald Zusammenziehung ein und es bildet sich eine krystallinische Oberfläche mit einzelnen kleinen Erhabenheiten. Nach dem Erkalten hört man ein starkes Knistern, und die ganze, im heissen Zustande kaum mit der grössten Gewalt von dem Boden ablösbare Masse springt von selbst davon ab. Wird jedoch das geschmolzene Salz so ausgegossen, dass einzelne Krystalltheilchen noch fest darin schwimmen, so kommt bald nach dem Ausgiessen ein Theil der immer noch flüssigen Masse mit grosser Beweglichkeit heraus, läuft auf der Oberfläche herum und steigt, während von Innen her neue Masse nachdringt, im Erstarren in die Höhe. Wird das Salz, wenn es ganz geschmolzen und erkaltet war, nachher unter den so eben angegebenen Bedingungen umgeschmolzen und ausgegossen, so zeigt es die auffallende Erscheinung nicht mehr. *Diese kehrt jedoch wieder, sobald man vorsichtig einige Wassertropfen oder auch einige Krystalltheilchen darauf wirft.* — Das *salpetersaure Natron* zeigt nichts dieser Art. Die zerflossene Masse nimmt beim Erstarren rasch eine ruhige, krystallinische Oberfläche an.

XXV.

Ueber die Einwirkung des Salmiaks auf Jodkalium und über eine eigenthümliche Art, das Jodsalz als Arzeneimittel zum äusserlichen Gebrauch anzuwenden.

Von

A. VOGEL in München.

Das Jod ist fast unmittelbar nach seiner Entdeckung nicht allein in reinem Zustande, sondern auch in Verbindung mit anderen Substanzen als innerliches und äusserliches Heilmittel mit mehr oder weniger glücklichem Erfolg bisher angewendet worden.

Von dem kön. Leibarzte, Geh. Rath v. Breslau, Professor an der hiesigen Universität, wurden verschiedene Jod-

verbindungen seit langer Zeit sehr häufig verordnet; er war es, welcher zum Gebrauche des Heilbrunner Wassers, in welchem ich im Jahre 1825 die Gegenwart des Jods nachgewiesen hatte*), den ersten Impuls gab und demselben einen weit verbreiteten Ruf verschaffte.

Ausser dem Heilbrunner Wasser hat aber Herr v. Breslau das Jod in neuerer Zeit auf eine Weise angewendet, welche, da ich Gelegenheit hatte, von dem Erfolge derselben Augenzeuge zu sein, meine Aufmerksamkeit fesselte.

Er bedient sich nämlich eines Pulvers, bestehend aus Jodkalium und aus Salmiak, welches in Form eines Kissens auf die leidende Stelle gelegt wird.

Dieses Pulver aus Jodkalium und Salmiak ist es, wovon hier die Rede sein wird.

Da das Kissen davon nach einigen Tagen eine braune Farbe annahm, so wurde ich dadurch veranlasst, die Veränderungen, welche das in feine Leinwand eingeschlossene Gemenge der beiden Salze nach und nach zu erleiden schien, näher zu untersuchen.

Wenn 8 Theile gut getrockneter Salmiak mit 1 Theil ebenfalls trocknem Jodkalium zusammengerieben werden (diess ist das Verhältniss, in welchem Hr. v. Breslau Gebrauch davon macht), so entsteht ein ammoniakalischer Geruch, und ein über das Gemenge gehaltener Streifen Curcumapapier wird davon braun; diese Entwickelung von Ammoniak könnte aber vorzüglich wohl nur daher rühren, dass das Jodkalium, welches, aus Kaliauflösung und Jod bereitet, bis zur Trockne abgeraucht wird, sehr oft schwach alkalisch reagirt und folglich eine geringe Menge des Salmiaks zersetzen muss. Wird aber ein Jodkalium angewendet, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt war, so ist die Ammoniakentwickelung kaum wahrzunehmen.

Ein Gemenge aus Salmiak und Jodkalium in den oben angegebenen Verhältnissen ist weiss und behält auch diese Farbe auf unbeschränkte Zeit, wenn man es in gut verschlossenen

---

*) Ich erwähne diess nur, weil in einigen neueren Schriften die Entdeckung des Jods im Heilbrunner Wasser einem andern Chemiker zugeschrieben wird.

Gefässen gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt. Wird dieses frisch bereitete Gemenge, und selbst dasjenige, welches lange in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurde, mit einer sehr verdünnten Auflösung von Stärkekleister benetzt, so nimmt es davon *keine* blaue Farbe an, woraus sich ergiebt, dass in dem frisch bereiteten noch weissen, so wie in dem gegen die Luft geschützten Gemenge *kein* freies Jod vorhanden ist. Lässt man das Gemenge aber an der Luft liegen, so verliert es bald seine weisse Farbe; nach 24 Stunden fängt es an gelb zu werden, und diess scheint um so schneller von Statten zu gehen, wenn es auf Papier ausgebreitet oder mit einer organischen Substanz in Berührung gebracht ist.

Die Auflösung des der Luft ausgesetzten Gemenges in Wasser ist nun nicht mehr farblos, wie diess mit der Auflösung des frischen, gegen die Luft geschützten Gemenges der Fall ist, sondern die Auflösung ist orangegelb, nimmt von der verdünnten Stärkeauflösung eine blaue Farbe an und enthält freies Jod.

Wenn man das weisse, frisch bereitete Gemenge in Wasser auflöst und die farblose Auflösung der Luft aussetzt, so wird sie allmählig gelb und nimmt nun von der aufgelösten Stärke eine blaue Farbe an, während die farblose Auflösung des frisch bereiteten Gemenges sich Wochen lang in gut verschlossenen Flaschen aufbewahren lässt, ohne dass die geringste Spur von Jod in Freiheit gesetzt würde.

Stellt man das frisch bereitete weisse Gemenge unter eine Glocke mit wenig Luft über Quecksilber, so wird das Luftvolumen nicht verändert und das weisse Pulver nimmt keine gelbe Farbe an. Auch erlitt das Pulver keine Veränderung, wenn es über Quecksilber in eine mit kohlensaurem Gas angefüllte Glocke gebracht wurde, und es war hier von demselben keine wahrnehmbare Spur des kohlensauren Gases absorbirt worden.

Um mich zu überzeugen, dass die Kohlensäure aus der Luft an dem Freiwerden des Jods durchaus keinen Antheil habe (in der Voraussetzung, dass sich in dem Gemenge Jodammonium und Chlorkalium bilden dürften), stellte ich noch folgenden Versuch an: Eine concentrirte Auflösung von Jodammonium, welches schwach alkalisch war, wurde in eine mit kohlensaurem Gas gefüllte Flasche gebracht; das kohlensaure Gas wurde indessen

in nicht grösserer Menge absorbirt, als nöthig war, um das vorwaltende Ammoniak zu neutralisiren; weiter ging die Absorption, selbst bei lange anhaltender Einwirkung des kohlensauren Gases, nicht und es war hierdurch kein Jod in Freiheit gesetzt worden.

Es wurde endlich das frisch bereitete weisse Gemenge einmal in getrocknete Luft über Quecksilber und einmal in feuchte Luft gebracht. In der trocknen Luft, neben Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium, liess es sich mehrere Tage aufbewahren, ohne dass Jod in Freiheit gesetzt wurde; in der feuchten Luft hingegen hatte das Gemenge seine Pulverform verloren und war zu einer gelblichen Masse zusammengebacken; durch Stärkeauflösung wurde es nun tief dunkelblau, es war daher in diesem letztern Fall eine bedeutende Menge von Jod in Freiheit gesetzt worden. Man sieht also, dass das trockne Gemenge in einer trocknen Luft keine Veränderung erleidet und dass die gelbe Farbe, entstanden von dem Freiwerden des Jods, durch eine langsame Absorption des Wassers aus der Luft bedingt werde. Das Luftvolumen verminderte sich indessen hierbei auf keine Weise, und es lässt sich deshalb annehmen, dass die bezeichneten Veränderungen durch eine Zersetzung des langsam absorbirten Wassers hervorgebracht werden.

Ich brachte das weisse Gemenge auf einen Porcellanteller, und nachdem es, mit einem unten mit Oeffnungen versehenen Cylinder (um das Hindurchströmen der Luft zu begünstigen) umgeben, in den Keller gestellt war, bedeckte ich den oben offenen Theil des Cylinders mit einem durch Stärkeauflösung gezogenen Blatt Papier. Das etwa 3 Zoll von der Oberfläche des Gemenges entfernte Papier wurde nach einigen Tagen indigblau, was nicht geschieht, wenn man den feuchten Luftstrom auf das Gemenge verhindert. Das Gemenge, welches auf flachen Tellern 3 Wochen im Keller gestanden, war zum Theil zerflossen und wurde nach längerer Zeit nicht wieder fest. Das Blauwerden neuer mit Stärke getränkter Papierstreifen, womit das Gemenge auf einer gewissen Entfernung von der Oberfläche bedeckt war, fand noch im vierten Monat regelmässig statt, woraus sich ein lange anhaltendes Freiwerden des Jods ergiebt, weshalb das Gemenge bei hartnäckigen Uebeln vorzüglich geeignet erscheinen dürfte. Nach Verlauf von 6 Monaten war in dem Geme keine Spur von Jodkalium mehr vorhanden.

Auch auf trocknem Wege wird das frische weisse Gemenge aus Jodkalium und Salmiak bei einer erhöhten Temperatur zersetzt. Wenn man ein Gemenge der beiden genannten Salze in einer mit Vorlage versehenen Glasretorte an der Weingeistlampe erhitzt, so verflüchtigt sich ausser dem Salmiak freies Jod und Jodammoniak. Der in der Retorte gebliebene Rückstand, welcher in einem Tiegel so lange geglüht wurde, bis aller Salmiak verflüchtigt war, enthielt aber in diesem Falle ausser dem gebildeten Chlorkalium noch unzersetztes Jodkalium. Diess Freiwerden des Jods findet bekanntlich nicht statt, wenn man das reine Jodkalium für sich bis zum Schmelzen erhitzt.

Das Gemenge der beiden Salze, welches in dünnen Schichten auf Porcellantellern während mehrerer Wochen der Luft ausgesetzt und dadurch in eine gelbbraune Masse verwandelt war, wurde zu wiederholten Malen mit heissem absolutem Alkohol behandelt. Der Alkohol hatte eine gelbbraune Farbe angenommen und enthielt ausser dem Salmiak und Jodammonium freies Jod. In dem mit Alkohol behandelten Rückstand befand sich nach dem Glühen kein Jodkalium mehr, sondern nur Chlorkalium.

Wirkung des Aethers auf Jodkalium und Jodblei.

Ganz weisses, kein freies Jod enthaltendes Jodkalium, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt ist, erleidet, mit Ausnahme des schwachen Feuchtwerdens, keine Veränderung an der feuchten Luft; auch in der Auflösung des reinen Salzes in Wasser wird durch Luft keine Zersetzung hervorgebracht. Wenn man aber das trockne gepulverte Salz mit Aether benetzt, so nimmt derselbe nach einiger Zeit eine goldgelbe Farbe an und enthält nun Jod in Auflösung.

Ich habe das Salz 4 bis 5 mal mit einer neuen Quantität Aether aufgekocht, wovon er jedesmal eine gelbe Farbe annahm und Jod aufgelöst enthielt. Der mit Aether behandelte Rückstand war zwar etwas alkalisch geworden, hatte aber doch nur eine geringe Menge von Jod verloren.

Diese Zersetzung vermittelst Aether findet auch statt mit schwer auflöslichen Jodverbindungen. Wenn man z. B. die feinen goldgelben Blättchen von Jodblei, welche aus einer Auflösung des präcipitirten Jodbleies in kochendem Wasser durch Ab-

kühlen desselben entstanden sind, in einem Kolben mit Aether digerirt, so nimmt er eine orangegelbe Farbe an und enthält nun Jod in Auflösung, aber kein Blei. Der Versuch kann 5 bis 6 mal mit erwärmtem Aether wiederholt werden, wobei der Aether jedesmal eine orangegelbe Farbe annimmt und jodhaltig wird. Es tritt indessen zuletzt eine Periode ein, wo der Aether kein Jod mehr aufnimmt, sondern weiss und farblos bleibt.

Der Rückstand, auf welchen der Aether nicht weiter einwirkt, ist nicht mehr wie vor der Behandlung goldgelb und glänzend, sondern zeigt sich als mattgelbe Blättchen ohne Glanz. Das kochende Wasser nimmt keine gelbe Farbe mehr davon an und löst auch nur eine kaum wahrnehmbare Spur daraus auf.

Beim Erhitzen an der Luft und bei Behandlung mit Salpetersäure giebt dieser Rückstand sich aber nicht als reines Bleioxyd zu erkennen, sondern enthält noch eine Quantität Jod, welche durch Aether durchaus nicht mehr entfernt werden kann.

Eine solche Zersetzung, wie sie das Jodblei durch Aether erleidet, kann mit Hülfe des Aldehyds nicht hervorgebracht werden.

Wirkung anderer Chlorverbindungen auf Jodkalium.

Ausser dem Salmiak scheint keine der übrigen Chlorverbindungen die Eigenschaft zu haben, das Jodkalium bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft zu zersetzen. Ein Gemenge von Jodkalium mit Chlorbaryum, so wie mit Chlorkalium, der Luft ausgesetzt, hatte wenigstens in einem Zeitraum von 8 Tagen keine Veränderung erlitten; es war bis dahin kein Jod frei geworden.

Aus einem Gemenge von Jodkalium mit Kochsalz wird zwar nach einigen Tagen etwas Jod frei; das Papier, auf welchem das Gemenge gelegen, nimmt eine braune Farbe davon an und wird von der Stärkeauflösung blau. Es scheint aber, dass diese Zersetzung von reinem Kochsalz nicht hervorgebracht werden kann, sondern von fremden Substanzen herrührt, welche das Kochsalz begleiten. Alles in Baiern gewonnene Kochsalz enthält etwas Salmiak, und ein Kochsalz, aus welchem ich den Salmiak durch ein schwaches Glühen sublimirt hatte, äusserte bei der gewöhnlichen Temperatur eine kaum mehr

wahrnehmbare zersetzende Wirkung auf das Jodkalium; denn diess Gemenge, auf einem Porcellanteller der Luft ausgesetzt, erlitt in 8 Tagen keine Veränderung; nur das Papier, auf welchem das Gemenge ausgebreitet war, nahm davon nach einigen Tagen eine hellbraune Farbe an und enthielt schwache Spuren von Jod.

Wenn man indessen ein Gemenge aus Jodkalium und reinem Kochsalz in einer Glasröhre an der Weingeistflamme erhitzt, so wird allerdings etwas Jod in Freiheit gesetzt, was auch durch Erhitzen eines Gemenges von Jodkalium mit Chlorbaryum der Fall ist.

Der Salmiak scheint demnach die einzige feste Chlorverbindung zu sein, welche unter dem Zutritt feuchter Luft und bei niedriger Temperatur das Jodkalium langsam zu zersetzen im Stande ist. Hierzu kommt noch, dass der Salmiak stets die Lakmustinctur schwach röthet und folglich bis auf einen gewissen Grad wie ein saures Salz einwirken muss, woraus sich ein langsames Entwickeln des Jods schon für den Fall erklären liesse, wenn im Jodkalium etwas jodsaures Kali enthalten wäre. Aber auch bei völliger Abwesenheit von jodsaurem Kali wird aus dem Jodkalium durch Salmiak Jodammonium gebildet, welches an der feuchten Luft zersetzt wird; es entwickelt sich nämlich Ammoniak und das freigewordene Jod verflüchtigt sich dann auch seinerseits. Die grosse Menge des angewandten Salmiaks befördert das Entwickeln des Jods wahrscheinlich dadurch, dass das auf diese Weise fein vertheilte Jodkalium dem Zutritt der Luft einen grössern Raum darbietet. Ich habe nicht gefunden, dass die Entwickelung des Jods besser und schneller von Statten geht, wenn man die Menge des Jodkaliums zum Salmiak vermehrt; aus einem Gemenge von 1 Theil Jodkalium und 2 Theilen Salmiak wurde das Jod im Gegentheil langsamer frei, weshalb die oben angegebenen Verhältnisse von 1 Theil Jodkalium zu 8 Theilen Salmiak die besseren zu sein scheinen.

Der Vorzug und die Zweckmässigkeit für die medicinische Praxis, das Jodkalium, mit Salmiak vermengt, als äusserliches Heilmittel anzuwenden, besteht vorzüglich in der Bequemlichkeit der Application und allmähligen Entwickelung der wirksamen Substanz, nämlich des Jods. So wie das Jod in Freiheit gesetzt wird, kann es von dem leidenden Theil absorbirt wer-

den, ohne dass dabei die Gefahr eintritt, durch die Wirkung einer zu grossen Menge Jod auf eine Stelle nachtheilige Folgen herbeizuführen.

Diese allmählige Zersetzung des Jodkaliums hat, wenn man den Vergleich hier aufstellen dürfte, einige Analogie mit dem Zersetzen der Seife beim Waschen der Zeuge. Das Natron, der wirksame Theil der Seife, wird nämlich allmählig frei, indem sich doppelt-stearinsaures Natron bildet; wenn das Natron plötzlich und in seiner ganzen Menge von der Stearinsäure abgeschieden würde, so könnte daraus nur ein grosser Nachtheil für die Zeuge hervorgehen.

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich:

1) dass das Jodkalium, mit Salmiak vermengt, an der trocknen Luft keine Veränderung erleidet;

2) dass ein Gemenge aus Jodkalium und Salmiak an der feuchten Luft in der Art zerlegt wird, dass sich Jodammonium bildet, aus welchem das Jod allmählig in Freiheit gesetzt wird;

3) dass der Sauerstoff der Luft hierbei nicht absorbirt wird, sondern dass die erlittene Veränderung nur einer Zersetzung des allmählig absorbirten Wassers zuzuschreiben ist;

4) dass das trockne Jodkalium, so wie das blättrige Jodblei, durch Aether zum Theil zersetzt werden, indem dieser aus denselben Jod aufnimmt;

5) dass ausser dem Salmiak keiner der übrigen Chlorverbindungen die Eigenschaft zukommt, das Jodkalium bei der gewöhnlichen Temperatur unter dem Zutritt der feuchten Luft zu zersetzen, wohl aber bei einer höhern Temperatur;

6) endlich, dass es für die medicinische Praxis Vortheile gewährt, das Jodkalium, mit Salmiak vermengt, zum äusserlichen Gebrauch anzuwenden, wenn man dabei die Absicht hat, das Jod allmählig und in kleinen Quantitäten zu entwickeln, indem das Freiwerden des Jods aus dem nämlichen Gemenge über 4 Monate hinaus von Statten geht.

---

doch, bei seinem beabsichtigten nächsten Ausfluge dahin eigene Versuche deshalb anzustellen. Diese fielen auch, wie er mir vor Kurzem zu berichten die Güte hatte, für die Frage bejahend aus. Er befand sich im August 1838 auf dem Aetna. Am Fusse des Kegels, nicht weit vom Krater, kam ein Strom flüssiger Lava hervor, roth-, fast weissglühend, die mit zähem Flusse in einer Art von Canal, den das umliegende Gestein bildete, sich fortbewegte. Hr. Dr. Abich wälzte nun mit seinem Begleiter grosse dichte Lavakugeln, die, den Bomben ähnlich, sich nicht weit davon befanden, herbei und liess sie aus einer Höhe von 4—6 Fuss auf die fliessende Lava herabfallen. Sie schienen jedoch auf der flüssigen Oberfläche kaum einen Eindruck hervorzubringen und wurden *schwimmend fortgetragen.*

Bei den Salzen sind die Erstarrungs-Erscheinungen sehr mannigfaltig, und sie zeigen sich, wenn dieselben entweder aus wässrigen Auflösungen in den festen Zustand übergehen (worüber ich schon früher Beobachtungen mitgetheilt), oder wenn sie nach dem wässrigen oder feuerigen Flusse erkalten. Das Auftreiben, Ausdehnen, Auswachsen und Aussprühen rührt dann entweder von einer neuen Anordnung ihrer Theile, von krystallinischer Umbildung, von einer chemischen Aenderung oder auch vom Entweichen gasiger und wässriger Ausscheidungen her. Bei vielen lässt sich auch in den verschiedenen Epochen ihres Erkaltens eine verschiedene Färbung wahrnehmen. In der Regel kann man die Beobachtungen leicht und einfach mit einem Platintiegel oder einem Platinlöffel und einer Spirituslampe anstellen. Am auffallendsten verhält sich unstreitig das *essigsaure Natron* und dann das *schwefelsaure Kupferoxydkali,* worüber ich schon vor längerer Zeit gehandelt. Einige Nachträge mit verschiedenen anderen Salzen mögen hier ihre Stelle finden.

Essigsaures Kali verhält sich dem Natronsalze analog, ob es gleich viel weniger krystallinisch ist als dieses. Im Löffel geschmolzen, wächst es beim Erkalten in hohen Krystallen aus, am schönsten, wenn noch nicht die ganze Masse sich im Flusse befindet und noch einzelne Salztheilchen darin herumschwimmen. Auch hineingeworfene Krystallfragmente befördern das Herauslaufen und Auswachsen. Dieselbe Masse kann öfter gebraucht werden, doch zeigt sich die Erscheinung immer we-

niger vollständig, wahrscheinlich, weil sich eine Zersetzung des Salzes einleitet. Auffallend ist es, wie rasch sich die flüssige Masse im Momente nach dem Erkalten von den Wänden des Löffels losmacht, zusammenzieht und in der Mitte erhaben steht. Es scheint, als ob plötzlich die Adhäsion des Flüssigen zum Metalle aufhöre und eine starke Concentration nach dem Innern erfolge. Liegt hierin vielleicht der Grund des nachherigen Auswachsens? Wenn dem Salze auch nur eine Spur Wachs beim Schmelzen zugesetzt wird, so erstarrt es mit vertiefter Oberfläche, hängt an den Wänden fest an und zeigt ein ruhiges Krystallgefüge ohne alles Auswachsen. Die übrigen essigsauren Salze (Kalk, Baryt, Zink, Quecksilber) bieten beim Schmelzen nichts Auffallendes dar. Nur das *essigsaure Blei* hat das Besondere, dass es, geschmolzen, auch lange nach dem Erkalten noch flüssig bleibt und erst allmählig zu einer strahligen Masse erstarrt.

Weinsteinsaures Kali-Natron schmilzt leicht und bleibt, sowohl im Löffel als auch ausgegossen, noch lange flüssig. Sogar in kaltes Wasser geschüttet, erhält es sich, während es sich auflöst, noch weich und teigig. Das erkaltete weiche Salz ist so zähe, dass, wenn ein Faden davon mit dem Finger abgezogen wird, er, so wie er wieder vom Finger abgelöst ist, sich fast ganz in die übrige Masse zurückzieht. Erst nach 4 — 8 Stunden (je nach der Dauer der vorangegangenen Schmelzung) fängt es an, an der Oberfläche krystallinisch zu werden, in stark vertieften schönen Sternfiguren.

Schwefelsaures Natron zeigt, in den verschiedenen Epochen seines Schmelzens erkaltet, verschiedene Erscheinungen, wobei wahrscheinlich die noch wasserhaltigen Theile in den wasserfreien krystallinisch heraustreten. Wird die geschmolzene Masse auf eine kalte Unterlage ausgegossen, so zieht sie sich heftig zusammen und springt davon ab.

Schwefelsaures Thonerde - Kali schmilzt leicht, bleibt beim nachherigen Erkalten noch lange flüssig und erstarrt erst allmählig zu einer krystallinischen Masse. Beinahe eben so verhalten sich: *Zinnchlorür*, *phosphorsaures Natron*, *arseniksaures Natron*, welche noch lange nach dem Erkalten flüssig, dann sirupartig bleiben und erst nach einiger Zeit zu einer seidenglänzenden strahligen Masse erstarren.

XXVI.

Ueber die Darstellung des Goldpurpurs.

Von

C. F. CAPAUN.

Die Darstellung des Goldpurpurs ist ein Gegenstand, der von vielen Chemikern besprochen ist; alle kommen darin überein, dass eine richtige Verdünnung sowohl der Gold-, als auch der Zinnauflösung, so wie das richtige Verhältniss des angewandten Zinnoxyduls zum Zinnoxyde die Hauptsache ist, welche die Schönheit des Präparates bedingt. Dass diese Schönheit aber weniger in dem äussern Ansehen des fertigen Präparates, als vielmehr darin zu suchen ist, dass die mit demselben geschmolzenen Glasflüsse bei einem möglichst geringen Zusatze eine möglichst intensive Purpurfarbe zeigen, habe ich bei meiner öfteren Darstellung desselben erfahren, und diese Erfahrungen hier mitzutheilen, ist der Zweck dieser Zeilen.

Unter den zur Darstellung angewandten Vorschriften ist grösstentheils die von Buisson und später die von Fuchs befolgt. Letztere hat durch Anwendung des Zinnsesquioxydes, wie er es durch Versetzen einer Zinnchlorürauflösung mit einer Eisenchloridlösung sich darstellt, den sichersten Weg eingeschlagen, ein stets schönes Präparat zu erhalten. Nach Buisson's Vorschrift dagegen verfährt man weniger sicher, da dem Auge allein es überlassen ist, zu entscheiden, ob das Präparat die verlangte Farbe erhalten hat, oder nicht; denn einestheils täuscht das Auge sich sehr leicht sowohl durch die verschiedenen Farbennüancen, welche der Niederschlag nach und nach erhalten muss, als auch durch das nicht immer in derselben Richtung und mit derselben Intensität auffallende Licht, anderntheils aber giebt gerade der Purpur, welcher als Niederschlag am schönsten erschien, den Glasflüssen oft die geringste und schlechteste Färbung; ausserdem aber ist die Ausbeute dieses theuern Präparates nach dieser Vorschrift sehr gering.

Nach Buisson's Vorschrift löste ich 70 Gran Gold in so viel Königswasser auf, dass nach längerem warmen Digeriren noch etwas Gold unaufgelöst geblieben war, und verdünnte

diese Goldauflösung dann mit vier Pfunden destillirten Wassers. Gleichzeitig löste ich 10 Gran Zinn in Salzsäure und 20 Gran in Königswasser auf, und nachdem auch diese Auflösungen mit etwas Wasser verdünnt waren, setzte ich die Zinnchloridlösung auf einmal der Goldlösung zu und tröpfelte von der Zinnchlorürlösung dann langsam hinein, bis meines Erachtens der Niederschlag eine schöne Purpurfarbe erlangt hatte, wozu fast alles Zinnchlorür verbraucht wurde. Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt, ausgesüsst und getrocknet; er betrug nur 62 Gran. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit zeigte noch durch Zinnchlorür einen Goldgehalt; allein es setzte sich selbst nach 14-tägiger Ruhe kaum eine Spur eines Niederschlages ab, obgleich ein abermaliger Zusatz von Zinnsalzen geschehen war; die Flüssigkeit behielt eine purpurrothe Farbe. Der erhaltene Purpur löste sich, so lange er feucht war, in Ammoniak auf, getrocknet aber nicht mehr; Glasflüsse wurden kaum röthlich gefärbt. Als ich später den Versuch machte, *vier* Gran Zinn in Salzsäure und *acht* Gran in Königswasser zu lösen, die Lösungen dann zu mischen und sie einer Auflösung von *sieben* Gran Gold, die mit destillirtem Wasser in dem angegebenen Verhältnisse verdünnt war, zuzusetzen, erhielt ich sogleich einen Niederschlag, welcher eine schöne Purpurfarbe zeigte, auch nach dem Trocknen in Ammoniak auflöslich war und Glasflüsse schön färbte; er betrug $11\frac{1}{2}$ Gran, die Flüssigkeit zeigte kein Gold mehr und war ganz farblos.

Ein weit besseres Resultat gab mir die Fuchs'sche Methode.

192 Gran Gold wurden in Königswasser aufgelöst und die Auflösung mit 9 Pfd. destillirtem Wasser verdünnt. Gleichzeitig machte ich eine Zinnchlorürauflösung und versetzte mit dieser eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid so lange, bis die braune Farbe der letztern ganz verschwunden und dafür eine grünliche Färbung eingetreten war. Das so entstandene Zinnsesquioxyd verwandte ich nach Fuchs's Angabe, ohne das Eisen zu trennen, sofort zum Niederschlagen des Goldes. Nachdem ich mich zuvor von der Schönheit des Niederschlages in einem Reagensgläschen überzeugt hatte, setzte ich in einem dünnen Strahle und unter Umrühren dasselbe der Goldlö-

sung zu und liess den Niederschlag absetzen, worauf er so lange ausgesüsst wurde, bis die Flüssigkeit keine Spur von Eisen, welche bei der Anwendung des Purpurs zu Glasflüssen diesen eine Missfarbe ertheilen würde, mehr enthielt. Der getrocknete Niederschlag hatte keineswegs seine Farbe behalten, sondern er war fast dunkelbraun geworden; seine Lösung in Aetzammoniak aber war schön purpurroth und nach den Aussagen der Glasfabricanten war er sehr ausgiebig bei Glasflüssen. Von der angewandten Menge Gold hatte ich 10 Drachmen Purpur erhalten.

Bei einer zweiten Darstellung nach derselben Methode versuchte ich mit einem kleinen Theile des angewandten Goldes, die Auflösungen noch mit dem vierten Theile Wasser mehr zu verdünnen; allein es traten mir hier die Erscheinungen ein, welche Berzelius in seinem Lehrbuche ausführlich beschreibt. Die purpurroth gefärbte Flüssigkeit setzte sich selbst nach sehr langer Zeit nicht ab, bis ich dieselbe endlich zum Sieden erhitzte, worauf plötzlich sich aller Purpur in rothbraunen Flokken ausschied. Diese aber lösten sich nicht in Ammoniak auf und färbten auch Glasflüsse nicht bedeutend. Dagegen aber erhielt ich wiederum ein zwar rothbraun aussehendes, aber bei der Anwendung sehr brauchbares Präparat, da ich die Verdünnung des Goldchlorides mit lauwarmem Wasser vornahm, und deshalb ist sehr anzuempfehlen, in solchen Fällen, wo die Verdünnung durch Versehen so weit geschehen sein sollte, dass kein Niederschlag, sondern nur eine Färbung der Flüssigkeit erfolgt, die Goldlösung vor dem Zusatze des Zinnsesquioxydes auf 30—35° zu erwärmen, da in diesem Falle die Abscheidung des Purpurs leichter von Statten gehen wird.

Andere Vorschriften zu Goldpurpur habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt zu befolgen. Die Erfahrung hat indessen hinlänglich gelehrt, dass sie zum Theil weit weniger brauchbare Präparate, als die so eben besprochenen, liefern. Nach meinen Erfahrungen aber halte ich das Fuchs'sche Präparat für das beste und rathe an, die Bereitung folgendermaassen vorzunehmen:

Eine Lösung von Eisenchlorid, den *Liq. ferri muriatici oxydati* der preuss. Pharmac., verdünne man mit 3 Theilen Wasser und setze derselben eine Zinnchlorürauflösung, die aus

1 Theil Zinnchlorür in 6 Th. destillirtem Wasser mittelst einiger Tropfen Salzsäure bereitet ist, so lange zu, bis die Mischung eine grünliche Farbe erhalten hat. Diese Mischung verdünne man noch mit 6 Th. destillirtem Wasser und halte sie zur Anwendung bereit. Wollte man die beiden Lösungen gleich mit der ganzen Menge Wasser verdünnen, so würde der Uebergang der braunen Farbe in die grünliche nicht so genau wahrzunehmen sein. Mittlerweile übergiesse man die zur Verarbeitung bestimmte Menge Gold mit reiner Salzsäure, erhitze zum Sieden und setze nach und nach in kleinen Portionen reine Salpetersäure zu, bis alles Gold aufgelöst ist; ein Ueberschuss an Säure, besonders an Salpetersäure, ist aber zu vermeiden. Diese Auflösung versetze man mit 360 Theilen des angewandten Goldes mit destillirtem Wasser und giesse unter Umrühren von der Eisen-, Zinnauflösung zu, so lange ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag wird eine schöne Purpurfarbe haben, getrocknet mehr braun aussehen, aber in Ammoniak und Glasflüssen mit intensiver Purpurfarbe löslich sein.

XXVII.

Analyse des Porphyrs von Kreuznach im Nahethale.

Von

EDUARD SCHWEIZER.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Die Grundmasse des Porphyrs dieser Gegend wird durchgängig von dichtem Feldspathe gebildet, der sich durch seine grosse Festigkeit auszeichnet, oft hornsteinähnlich wird und am Stahle Funken giebt. Diese Grundmasse schliesst eine Menge meist kleiner Krystalle von prismatischem Feldspath und von durchsichtigem grauem Quarze ein: bisweilen tritt auch etwas tombackbrauner Talkglimmer auf. Die vorherrschend rothe Farbe des Gesteines geht durch verschiedene Nüancen in graue und braune Farben über.

Um durch die Analyse ein einigermaassen bestimmtes Resultat zu erhalten, wurde ein ungefähr ein Pfund schweres Stück von der Gebirgsart zu einem gleichmässigen feinen Pul-

ver zerrieben und hiervon die gehörige Quantität zur Analyse genommen. Die Substanz wurde bei einer ersten Analyse vermittelst vollkommen chlorfreien kohlensauren Natrons, bei einer zweiten, zur Bestimmung der Alkalien, durch Flussspathsäure aufgeschlossen. Der Porphyr enthält, diesen Analysen zufolge, in 100 Theilen:

Kieselerde	70,50
Thonerde	13,50
Eisenoxyd	5,50
Kalkerde	0,25
Talkerde	0,40
Kali	5,50
Natron	3,55
Chlor	0,10
Wasser	0,77
	100,07.

Um zu erfahren, in welchem Zustande das Chlor im Porphyr enthalten sei, wurde eine bedeutende Menge des letzteren in fein pulverisirtem Zustande mit destillirtem Wasser längere Zeit gekocht. Nachdem sich durch längeres Stehenlassen das Steinpulver grösstentheils abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit davon getrennt und zur Trockniss verdampft. Den Rückstand behandelte man hierauf mit wenig Wasser, filtrirte, und erhielt sodann eine vollkommen klare Lösung, in welcher Chlor, Kalkerde, Talkerde, Kali und Natron nachgewiesen werden konnten.

In 0,100 Grm. des Rückstandes dieser Lösung wurden gefunden:

Chlorkalium und Chlornatrium	0,060
Chlorcalcium	0,020
Chlormagnium	0,012.

Dieser Versuch wurde mehrere Male mit der grössten Vorsicht wiederholt, und immer erhielt man in dem klaren Auszuge deutliche Reactionen auf die angeführten Substanzen.

Nach der Ansicht und den Untersuchungen Burkhardt's *) ist der Porphyr an der Nahe und in der Pfalz

*) Nöggerath's Rheinland-Westphalen, Bd. IV. S. 187.

nicht älter als das ihn umschliessende ältere Sandsteingebirge; an mehreren Puncten weist er nach, dass beide Gebirgsarten gleichzeitig gebildet wurden: hingegen lässt er es unentschieden, „ob die Hauptgruppe bei Kreuznach stockförmige Massen in dem älteren Sandsteine bilde und also gleichzeitig mit ihm, oder ob sie jünger und durch vulcanische Kräfte emporgehoben sei.“

Nimmt man Ersteres an, so liesse sich, nach Burkhardt, das Auftreten von Soolquellen im Porphyr vielleicht einfach dadurch erklären, dass das ältere Sandsteingebirge eine sehr tief liegende Uebergangs-, Gips- und Steinsalzformation decke, wovon sich ein ähnliches Beispiel bei Bex in der Schweiz vorfindet. — Ist hingegen die Bildung des Porphyrs vulcanischer Natur, so erhalten, nach Burkhardt's Vermuthung, die Soolen ihre Nahrung vom Salzthon, der gangartige Klüfte ausfüllt.

Berücksichtigt man die wesentlichen Verschiedenheiten, die diese Quellen in qualitativer und quantitativer Beziehung von den gewöhnlichen Soolen zeigen, unter denen hauptsächlich hervorzuheben ist, dass sie keine Spuren von schwefelsauren Salzen enthalten, so fühlt man sich eher geneigt, der letzteren Annahme beizupflichten.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, dass durch Wasser aus diesem Porphyr die sämmtlichen Chlormetalle ausgezogen werden können, die die aus ihm entspringenden Salzquellen selbst enthalten. Da diess unter dem gewöhnlichen Luftdrucke geschehen kann, so sind die Chlormetalle in dem Porphyr als solche enthalten. Die ausserordentliche Dichtigkeit des Gesteines spricht gegen die Annahme, dass die Chlormetalle im aufgelösten Zustande von der Soole selbst in den Porphyr eingesickert seien. Wenn ein solches Einsickern auch stattfindet, so glaube ich, kann es jedenfalls nur bis zu einer geringen Entfernung von den Wassercanälen geschehen; der Ort aber, woher der Porphyr ist, der zu den obigen Untersuchungen gedient hatte, ist ziemlich weit entfernt von den Quellen. — Ferner verliert der Porphyr bei 100° im Wasserbade nichts an Gewicht, der geringe Wassergehalt desselben kann also nicht von eingesickertem Wasser herrühren, sondern von kleinen Quantitäten wasserhaltiger Mineralien.

Es ist daher wahrscheinlich, dass die Chlormetalle ur-

sprünglich in dem Porphyr enthalten sind und dass das aus der Tiefe zufliessende Wasser dieselben, so wie die übrigen Bestandtheile, die die Quellen enthalten, unter Mitwirkung von Wärme, eines hohen Druckes und von Kohlensäure aus dem Gesteine selbst auszieht. Daneben lassen sich immer noch grössere oder geringere Anhäufungen von Salzmassen annehmen, die zur Ernährung der Quellen beitragen.

XXVIII.
Ueber das Terpentinöl.

Von

DEVILLE.

(Ann. de Chim. et de Phys. Sept. 1840. p. 37.)

(Schluss der S. 105 abgebrochenen Abhandlung.)

Colophen.

Dieser Körper ist, so wie das Tereben, das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpentinöl. Wenn man die beiden letzten Körper langsam mengt, so entwickelt sich, wie ich bereits erwähnt habe, schweflige Säure und Tereben.

Wenn die Bildung des letztern aufhört und man beim Erhitzen bis zu 200° keines mehr erhält, so verstärkt man das Feuer unter der Retorte und bringt das in derselben enthaltene klebrige Product bis zu einem sehr lebhaften Sieden. Es geht ein klebriges hellgelbes Oel in grosser Menge über, welches mehrere Male allein und zum letzten Male über der Legirung von Kalium und Antimon destillirt wird und das Colophen ausmacht. Man darf die letztere Operation nur dann ausführen, wenn man sicher überzeugt ist, dass das Product nur noch durch Schwefel verunreinigt ist, den es hartnäckig zurückhält und den die Destillationen ihm nicht entziehen können. Wenn dagegen das Colophen irgend eine dem Colophon analoge oxydirte Verbindung enthielte, so würde letztere mit der Legirung einen kohlenstoffhaltigeren Stoff, als das Colophen ist, geben, welcher die Reinheit desselben beeinträchtigen und seine Zusammensetzung ändern würde.

In diesem Zustande ist das Colophen farblos, wenn man

s betrachtet, indem man das durch dasselbe gehende Licht in's
uge dringen lässt. Hält man aber die Flasche etwas hoch
nd vermindert man, indem man hinter dieselbe einen dunkel-
rbigen Körper bringt, die Menge des durch dasselbe gehen-
en Lichtes, so bemerkt man, dass das Colophen eine Art von
ichroismus besitzt und dass die zweite Farbe Dunkelindigblau
t, das man sehr deutlich machen kann, wenn man der Flasche
e angemessene Lage gegen das Auge giebt. Dieser Dichro-
mus findet sich fast in allen Verbindungen des Colophens wie-
er; nur wenn diese Verbindung eine eigenthümliche Farbe
esitzt, z. B. die gelbe, so wird die blaue Farbe durch diese
rändert und geht in die grüne über, aber der Dichroismus ist
mer bemerkbar. Eine Auflösung von feinem Colophon in Ae-
er zeigt eine zweite, sehr reine grüne Farbe, zugleich mit
r gelben Farbe, die man an ihm kennt.

Die Dichtigkeit des Colophens bei 9° beträgt 0,940, bei
5° 0,9394. Es ist mit dem Terpentinöl isomerisch und seine
usammensetzung wird durch folgende Analysen bestimmt:

	I.	II.		Gef. I.	Gef. II.	Ber.
ngew. Subst.	198,5	194,5	H =	11,52	11,67	H_{32} = 11,5
asser	206,0	204,5	C =	88,38	88,48	C_{20} = 88,5
ohlensäure	634,0	622,0	+	0,10	−0,15	—
				100,00	100,00	100,0.

Sein Siedepunct ist fest 310 oder 315°. Ich suchte die
chtigkeit seines Dampfes auf und erhielt 11,13. Diese Zahl
gleich $\frac{7}{3}$ von 4,763, der Dichtigkeit des Dampfes von Ter-
ntinöl. Ich kann aber für die Operation nicht stehen, zuerst
egen der starken Färbung des in den Ballon gebrachten Co-
phens, wegen der schwierigen Behandlung, die es darbietet,
egen des Siedens des Oeles, sodann wegen der Unmöglich-
it, mit gewöhnlichen Thermometern mit einiger Genauigkeit
mperaturen zu erhalten, die zwischen 350 und 360° liegen,
elche ich anzuwenden genöthigt war. Es ist dagegen wahr-
heinlich, dass die beobachtete Zahl viel zu hoch ist und sich
i einem angemessen angestellten Versuche bis auf 9,526 oder
gefähr das Doppelte von der Dichtigkeit des Dampfes des
rpentinöles vermindern würde. Man würde alsdann als Atom
s Colophens $C_{40}H_{64}$ oder 4 Vol. Dampf erhalten, was die

Verhältnisse, welche zwischen dem Colophon und Colophen bestehen, bestätigen würde.

Nachdem jetzt die Zusammensetzung des Colophens gehörig festgestellt ist, können wir uns von der Operation Rechenschaft geben, welche das Tereben und das Colophen erzeugt hat. Beim Zusammentreffen der Säure und des Oeles bildet sich schwefelsaures Camphen und, analog mit dem, was mit der Chlorwasserstoffsäure vorgeht, ein schwefelsaures Tereben oder wenigstens Tereben. Es scheint, dass das letztere schwefelsaure Salz in diesem Zustande der Verbindung nicht bleiben oder wenigstens sich nicht bilden kann, weil, sobald das Gemenge von Säure und Terpentinöl erfolgt, letzteres überdestillirt und sich zugleich schweflige Säure entwickelt. Das schwefelsaure Tereben wird daher zerstört und nach der Trennung der Bestandtheile, der Schwefelsäure und des Terebens, tritt die Veränderung einer gewissen Menge desselben durch eine entsprechende Portion Schwefelsäure ein, welche als Producte schweflige Säure, Schwefel, Wasser und endlich Kohle oder einen weit kohlenstoffhaltigern Körper als das Tereben ist, giebt. Dieses kohlenstoffhaltige Product oder diese Kohle findet sich in den Rückständen der Bereitung in beträchtlicher Menge *). Die zersetzte Portion des Terebens destillirt über und diese sammelt man. Man erhält bei dieser Operation weniger davon als vom Colophen.

Das schwefelsaure Camphen wird ebenfalls unter denselben Umständen zerstört, wobei es dieselben Producte giebt, nur dass man nicht, wie man erwarten sollte, Camphen erhält, sondern einen mit ihm isomerischen Körper, welcher von einer Moleculärveränderung, die derselbe erleidet, herrührt, gerade wie es der Fall bei der Destillation des künstlichen Camphers über Kalk ist, wobei man eine Flüssigkeit, die keine Rotation hat, erhält, und welche kein Camphen ist.

Das Colophen hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher

---

*) Ich glaube, dass das schwefelsaure Tereben nicht existirt, sondern dass das durch eine Reaction des Oeles gebildete Tereben zum Theil zerstört wird, wie ich eben erwähnt habe, und dass das Uebrige, ohne sich zu verändern, überdestillirt.

sehr an den des Körpers erinnert, von dem ich gesprochen habe. Sein Rotationsvermögen ist gleich Null.

Ausserdem bildet sich das Colophen in einem sehr merkwürdigen Falle. Wenn man Colophon bei freiem Feuer und etwas lebhaft destillirt, so erhält man Wasser, einen kohligen Rückstand und endlich eine grosse Menge Colophen, und zwar nach der Formel:

$$4(C_{40}H_{64}O_4) = C_{20} + 7(C_{20}H_{32}) + 16(H_2O);$$

oder, indem man das Atom des Colophens durch $C_{40}H_{64}$ darstellt,

$$8(C_{40}H_{64}O_4) = C_{40} + 7(C_{40}H_{64}) + 32(H_2O).$$

Das auf diese Weise erhaltene Colophen ist immer etwas gelb gefärbt und enthält, selbst nach mehreren Destillationen, unverändertes Colophon. Dessenungeachtet kann man leicht seinen Dichroismus bemerken, und man macht ihn eben so deutlich wie bei dem nach dem andern Verfahren erhaltenen Colophen, indem man das erstere über der Kaliumlegirung destillirt, wodurch sogleich das Colophon zerstört und dem Colophen die Farbe entzogen wird. Bei dieser Wirkung bewirkt die Legirung zugleich die Bildung eines Kohlenwasserstoffes, welcher kohlenstoffhaltiger als das Colophen ist und den man nicht davon abscheiden kann. Bei der Destillation des Colophons über Kaliumlegirung erhält man eine Entwickelung von Wasserstoffgas, Colophen und einen noch kohlenstoffhaltigern Körper als dasselbe ist, welcher die Zusammensetzung desselben auf eine sehr merkliche Weise verändert.

Bei allen Destillationen des Colophons bildet sich immer zugleich mit dem Colophen ein Körper von derselben Zusammensetzung. Da er mit Colophon und empyreumatischen Producten gemengt ist, so weichen die Resultate seiner Analyse auf eine merkliche Weise von den theoretischen Zahlen ab. Dieser in geringerer Menge als das Colophen vorhandene Körper ist, wie das Terpentinöl, flüssig und hat keine Rotation oder eine geringe nach rechts, die er der Anwesenheit des Colophons *) verdankt. Diess könnte auf den Gedanken

*) Das von mir angewandte Colophon hat eine Rotation von +5° nach rechts durch 300 Mm. und in einer ätherischen Auflösung, deren Dichtigkeit bei 21° 0,7886 betrug und in der sich 0,1946 Colophon befanden, was letzterem ein Rotationsvermögen von +0,10864 in Bezug auf den rothen Strahl giebt.

bringen, dass es Tereben wäre. Nun hat aber bekanntlich Unverdorben zwei saure Harze in dem Colophon gefunden, die Pinin- und Sylvinsäure. Die eine derselben würde daher das Resultat der Oxydation des Camphens sein und bei der Destillation Colophen geben, wie das schwefelsaure Camphen; die andere würde das Oxyd des Terebens sein, welches sich bei der Oxydation des Camphens und in Folge einer Moleculärveränderung desselben gebildet hätte, wie wir es bereits in anderen Fällen gesehen haben *).

Alsdann würde bei der Destillation des Colophons das Oxyd des Terebens den bereits erwähnten flüssigen Körper geben, welcher keine Rotation hat.

Chlorwasserstoff-Colophen.

Das Colophen absorbirt Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wärme. Aber die Kreide, welche man anwendet, um die Säure zurückzuhalten, die das auf diese Weise gebildete Chlorwasserstoff-Colophen auflöst, reicht auch hin, um die mit dem Colophen verbundene Chlorwasserstoffsäure zu entziehen, so dass die Analyse in dem Producte nur unbedeutende Mengen von Chlor, d. h. 3 oder 4 Hunderttheile **) giebt. Das rohe Chlorwasserstoff-Colophen hat eine sehr schöne blaue Farbe.

Chlorcolophen.

Bei der Reaction des Chlors auf das Colophen wird ersteres von demselben unter Erhitzung absorbirt und das letztere wandelt sich ohne Gasentwickelung in ein Harz um, welches viele Aehnlichkeit mit dem Colophon hat. Dieser Körper scheint nach der Formel $C_{40}H_{64}Cl_8$ zusammengesetzt zu sein, indessen weichen die gefundenen Zahlen zu sehr von der Berechnung ab, um angeführt zu werden. Er würde dann dem Colophon, welches $C_{40}H_{64}O_4$ ist, analog sein. Er löst sich in absolutem Alkohol auf und krystallisirt an einem kühlen Orte in kleinen gelblichen, strahligen Krystallen, welche ihre Gestalt verlieren und sich abrunden, wenn die umgebende Temperatur

---

*) Ich will hier noch erinnern, dass ich bei diesem allen, wie Dumas, Soubeiran und Capitaine, die Identität des Camphens und des Terpentinöles annehme.

**) Die Verbindung $C_{40}Cl_{64}$ würde 6 Hunderttheile davon enthalten.

eigt. Sammelt man diese Krystalle und analysirt sie, so findet an eine Zusammensetzung, welche sich der Formel $C_{40}H_{64}Cl_8$ ihert, während die Masse des rohen Chlorcolophens, so wie an sie erhält, nach der Behandlung mit Chlor, mehr von dieem Gase enthält.

Wenn man das zuvor in Folge der Absorption von Chlor urch Colophen erhaltene Harz erhitzt und einen Strom dieses ases durch die geschmolzene Substanz gehen lässt, so entickelt sich eine bedeutende Menge Chlorwasserstoffgas, und e Farbe des Productes dieser Operation ist hellgelb. In dieem Zustande enthält es viel mehr Chlor und lässt sich weit esser durch die Formel $C_{20}H_{24}Cl_8$ oder $C_{40}H_{48}Cl_{16}$ darellen, obgleich Alkohol noch eine grosse Menge von Kryallen daraus auszieht, deren Zusammensetzung, wie ich beits gesagt habe, $C_{40}H_{64}Cl_8$ ist. Die Producte der Zersezung dieser Körper in der Hitze scheinen dieselben zu sein ie die des Chlorcamphens und des Chlorterebens, nämlich ohle, Chlorwasserstoffgas, Colophen und Chlorwasserstoff-Cophen.

Wir haben bisher immer gesehen, dass jede Reaction des erpentinöles einen neuen, mit diesem Oele isomerischen Körer erzeugt, welcher aber irgend einen chemischen oder phykalischen Charakter besitzt, durch den die Verschiedenheit der eiden Substanzen festgestellt wird.

Eine der merkwürdigsten Thatsachen dieser Art ist der Verich, durch den Soubeiran und Capitaine gezeigt haben, ass das Terpentinöl und der von Oppermann bei der Deillation des künstlichen Camphers über Kalk entdeckte Körper, bwohl sie alle physikalischen und chemischen Charaktere geein haben, doch nicht identisch sind und sich durch ihr Rotionsvermögen unterscheiden.

Diese Betrachtungen leiteten mich durch Analogie auf den chluss, dass, wenn eine aus dem Terpentinöl entstehende, mit ihm omerische Substanz und das Terpentinöl selbst eine Verbinung eingegangen sind und man sie dadurch abscheiden will, ass man sie aus dieser Verbindung entwickelt, man dieselben ihrem Molecülärzustande modificirt und sie in andere, mit en ersteren isomerische Körper umwandelt.

Man mag daher künstlichen Campher, Bromwasserstoff-

Camphen u. s. w. mit Kalk behandeln, so hat man den von Oppermann erhaltenen Körper. Man mag nun eben so Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Tereben u. s. w. behandeln, so hat man einen neuen Körper, das Terebilen. Mag man eben so die Verbindungen des Colophens behandeln, so hat man Colophilen.

Die physikalischen und chemischen Charaktere, welche man bisher anwandte, um die Körper unter einander zu unterscheiden, können uns in diesem Falle fehlen, ohne dass wir jedoch der Analogie nicht gehorchen müssten. Ich wüsste daher keinen Unterschied zwischen dem Tereben und dem Terebilen aufzustellen, wenn sie sich nicht etwas durch die Dichtigkeit im flüssigen Zustande unterscheiden, und ich glaube nicht, dass man diese beiden Körper als identisch betrachten darf, obwohl kein verschiedener, entweder der Physik oder der Chemie entlehnter Charakter einen Beweis gegen diese Identität abgeben kann.

Soubeiran und Capitaine haben die Endung *ilen* angenommen, um den bei der Destillation des flüssigen Camphers oder des Chlorwasserstoff-Terebens über Kalk erhaltenen Körper zu bezeichnen. Ich schlage vor, diese Endung für alle diese Körper der zweiten Bildung anzunehmen und daher den von Oppermann entdeckten Körper *Camphilen* und den bei der Behandlung des Chlorwasserstoff-Colophens mit Kalk erhaltenen *Colophilen* zu nennen.

Camphilen.

Seine Eigenschaften sind schon untersucht worden. Ich habe zu dem bereits Bekannten etwas hinzuzusetzen, dass nämlich das Jodwasserstoff-Camphilen flüssig ist, dem entgegen, was man hätte vermuthen sollen. Das Brom macht es fest, wahrscheinlich unter Bildung von Bromcamphilen. Ich will ausserdem erwähnen, dass die Verfahrungsarten, welche gewöhnlich zur Bereitung des Camphilens angewandt werden, es immer mit Colophen verunreinigt geben, besonders wenn man die Kaliumlegirung zu seiner Reinigung gebrauchte. Besonders die bei der Destillation zuletzt übergehenden Portionen enthalten Colophen. Sie nehmen endlich ganz die klebrige Consistenz an.

Terebilen.

Ich erhielt diesen Körper durch Zersetzung von Jodwas-

serstoff-Tereben durch Kali in der Wärme und durch Reinigen des Productes durch eine Destillation über der Kaliumlegirung. Das Terebilen hält hartnäckig die letzten Spuren von Jod zurück, welche ihm blos durch diese Behandlung entzogen werden können. Seine Dichtigkeit bei 21° beträgt 0,843, d. h. sie ist etwas geringer als die des Terpentinöles. Es hat dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dichtigkeit des Dampfes wie letzteres.

			Ber.
Angewandte Substanz	212,5	H = 11,60	H = 11,5
Wasser	222	C = 88,42	C = 88,5
Kohlensäure	679	— 0,02	
		100,00	100,0.

Dichtigkeit des Dampfes = 4,767. Durch Rechnung findet man 4,763.

Luftdruck	769 Mm.
Temperatur der Wage	21°
Temperatur des Bades (beobachtet)	197°
Gewichtsüberschuss	712 Mgr.
Rauminhalt des Ballons	287 Cubikcent.
zurückgebliebene Luft	Spuren
Gewicht des Litre	6,1906
Dichtigkeit des Dampfes	4,767.

Soubeiran und Capitaine fanden dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dichtigkeit des Dampfes bei dem aus Chlorwasserstoff-Tereben erhaltenen Terebilen.

Colophilen.

Ich erhielt diesen Körper durch Destillation von nicht gereinigtem Chlorwasserstoff-Colophen über Baryt. Dieses Product schien mir keinen Dichroismus zu besitzen.

Schluss.

Das Terpentinöl zeigte mir bei allen diesen Reactionen nur zwei Arten von Resultaten:

1) Körper, welche mit ihm und seinen Verbindungen mit den Säuren isomerisch sind;

2) Körper, welche in der Verbindung durch die Anwesenheit eines Haloïdkörpers modificirtes Terpentinöl darstellen.

Dieser Haloïdkörper ist Atom für Atom einem einfachen Bruch des in dem Oele enthaltenen Wasserstoffes substituirt.

I. Die mit dem Terpentinöl isomerischen und direct oder nicht durch dasselbe erzeugten Körper machen bis jetzt drei Ordnungen aus:

1) das Camphen oder das Oel selbst, nach der Hypothese, dass beide gleich sind;

2) das Tereben und Sulfen, Producte einer einfachen Reaction des Camphens;

3) das Camphilen, Terebilen und Colophilen, die zwei letzten als Producte einer einfachen Reaction der Körper der zweiten Ordnung, und alle drei als Producte einer doppelten Reaction des Camphens.

Jede Reaction des Terpentinöles und der Körper, die es erzeugt, erzeugt auch neue Substanzen. So bildet das durch das Camphen erzeugte Tereben selbst das Terebilen. Letzteres würde wahrscheinlich eine mit demselben isomerische Substanz der vierten Ordnung erzeugen.

Man hat so eine Reihe von unter einander isomerischen Körpern, deren Charakter sehr einfach ist. Jeder Körper dieser Reihe erzeugt den folgenden Körper unter Umständen, unter deren Einflusse er aus dem vorhergehenden Körper sich erzeugte. Diese Reihe hat bis jetzt nur 3 Glieder.

II. Die nach dem Gesetze der Substitutionen aus allen diesen Körpern abgeleiteten Verbindungen gestatteten mir anfangs nicht, ähnliche Classificationen zu machen. Ein jeder derselben aber lässt sich nach einer bereits im Anfange dieser Abhandlung gemachten Bemerkung, indem er durch die Wirkung der Hitze eine in der vorhergehenden Kategorie begriffene Substanz giebt, auf dieselbe Weise wie sie classificiren. Daher gehört das Chlorcolophen zur zweiten Ordnung der vom Terpentinöl abgeleiteten Körper, weil es bei der Destillation Chlorwasserstoff-Colophen giebt.

Nach diesen Elementen lässt sich folgende Tabelle aufstellen:

1. Ordnung.		2. Ordnung.		3. Ordnung.
Camphen, $C_{20} H_{32}$,	isomerisch mit	Tereben, Colophen,	isom. mit	Camphilen, Terebilen, Colophilen,
Chlorwasserstoff-Camphen, $C_{20} H_{32}$, $Cl_2 H_2$, Bromwasserstoff-Camphen, $C_{20} H_{32}$, $Br_2 H_2$, Jodwasserstoff-Camphen, $C_{20} H_{32}$, $J_2 H_2$,	isomerisch mit	Doppeltchlorwasserstoff-Tereben, Doppeltbromwasserstoff-Tereben, Doppeltjodwasserstoff-Tereben,		
		Einfachchlorwasserstoff-Tereben, $C_{24} H_{32}$, Cl H, Einfachbromwasserstoff-Tereben, $C_{20} H_{32}$, Br H, Einfachjodwasserstoff-Tereben, $C_{20} H_{32}$, J H, Chlorwasserstoff-Colophen, $C_{40} H_{64}$, Cl H,		
Chlorcamphen, $C_{20} H_{24} Cl_8$,	isom. mit	Chlortereben, Chlorcolophen	isom. mit	Chlorcamphilen *).
		Einfachchlortereben, $C_{20} H_{28} Cl_4$, Einfachchlorcolophen, $C_{40} H_{64} Cl_8$,		
Camphenoxyd, $C_{40} H_{64} O_4$,	isom. mit	Terebenoxyd.		

Ausser dieser Classification:

Terpentinölchlorür Terpentinölbromür Terpentinöloxyd (Colophon)	Verbind. von	Chlorcamphen u. Chlortereben, Bromcamphen u. Bromtereben, Camphenoxyd u. Terebenoxyd.

---

*) Dumas erhielt einen krystallisirten Körper, indem er Chlor bis zur Sättigung durch Camphilen leitete. Nach dem, was wir bereits wissen, kann diess nur Chlorcamphen sein: $C_{20} H_{24} Cl_8$.

Tabelle der hauptsächlichsten Eigenschaften der Körper, welche das Terpentinöl erzeugt.

Substanzen.	Zusammensetzung.	Dichtigkeit im flüssigen Zustande.	Dichtigkeit des Dampfes.	Rotationsvermögen.	Rotationsvermögen des organischen Theiles.	Physikalischer Zustand.
Camphen oder Terebenöl	$C_{20}H_{32}$	0,860 bei 20°	4,763	—0,43048	—0,43048	flüssig
Chlorwasserstoff-Camphen . .	$C_{20}H_{32}$, Cl_2H_2			—0,34072	—0,43048	fest
Bromwasserstoff-Camphen . . .	$C_{20}H_{32}$, Br_2H_2			—0,2282	—0,43048	fest
Jodwasserstoff-Camphen . . .	$C_{20}H_{32}$, J_2H_2	1,5097 b. 15°		—0,2236 ?	—0,43048	flüssig
Chlorcamphen	$C_{20}H_{24}Cl_8$	1,50 bei 8°		0,0000	0,00000	fest
Chlorwasserstoff-Chlorcamphen .	$C_{20}H_{24}Cl_8$, Cl_2H_2?			0,0000	0,00000	flüssig
Tereben	$C_{20}H_{32}$	0,864 bei 8°	4,763	0,0000	0,00000	flüssig
Einfachchlorwasserstoff-Tereben	$C_{20}H_{32}$, Cl H	0,902 b. 20°		0,0000	0,00000	flüssig
Einfachbromwasserstoff-Tereben .	$C_{20}H_{32}$, Br H	1,021 b. 24°		0,0000	0,00000	flüssig
Einfachjodwasserstoff-Tereben .	$C_{20}H_{32}$, J H	1,084 b. 21°		0,0000	0,00000	flüssig
Doppeltchlorwasserstoff-Tereben .	$C_{20}H_{32}$, Cl_2H_2	1,017		0,0000	0,00000	flüssig
Doppeltbromwasserstoff-Tereben .	$C_{20}H_{32}$, Br_2H_2	1,279 b. 21°		0,0000	0,00000	flüssig
Doppeltjodwasserstoff-Tereben .	$C_{20}H_{32}$, J_2H_2	1,5097 b. 15°		0,0000	0,00000	flüssig
Chlortereben	$C_{20}H_{24}Cl_8$	1,360 b. 15°		0,0000	0,00000	flüssig
Einfachchlortereben	$C_{20}H_{28}Cl_4$	1,137 b. 20°		0,0000	0,00000	flüssig

Bromterebeu	$C_{20}H_{24}Br_8$	1,975 b. 20°		0,0000	0,00000	flüssig
Colophen	$C_{40}H_{64}$	0,939 b. 25°	9,526?	0,0000	0,00000	flüssig
Chlorwasserstoff-Colophen . .	$C_{40}H_{64}, ClH$?			0,0000	0,00000	flüssig
Chlorcolophen	$C_{44}H_{48}Cl_{16}$			0,0000	0,00000	fest
Einfachchlorcolophen	$C_{40}H_{64}Cl_8$			0,0000	0,00000	fest
Camphilen	$C_{20}H_{32}$			0,0000	0,00000	flüssig
Terebilen	$C_{20}H_{32}$	{ 0,860 0,843 b. 20°	4,763	0,0000	0,00000	flüssig
Colophilen	$C_{40}H_{64}$			0,0000	0,00000	flüssig
Terpentinölchlorür	$C_{20}H_{24}Cl_8$	1,360 b. 15°		+0,12854	+0,0786	flüssig
Terpentinölbromür	$C_{20}H_{24}Br_8$	1,978 b. 20°		+0,024	+0,08	flüssig
Colophon oder Terpentinöloxyd .	$C_{40}H_{64}O_4$			+0,10864	+0,1267	fest.

tigen Essigäther von Malaguti entsprechenden chlorhaltigen Aether. Dieser Aether wird unter dem gleichzeitigen Einflusse des Chlors und des Sonnenlichtes unter Bildung neuer Producte zerstört.

Endlich gelang es mir, das Fuselöl der Kartoffeln unter dem gleichzeitigen Einflusse des Platinmohres und der Luft in Valeriansäure umzuwandeln.

Chlorwasserstoffsaures Amilen. Im reinen Zustande ist es eine farblose Flüssigkeit, die einen ziemlich angenehmen aromatischen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich ist, gegen 102° siedet, sich gegen Lakmuspapier vollkommen neutral verhält und keine Wirkung auf salpetersaures Silberoxyd äussert. Bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet es sich, brennt mit einer grün geränderten Flamme und das Product der Verbrennung fällt alsdann das salpetersaure Silberoxyd in reichlicher Menge. Diese Substanz verhält sich daher, wie man sieht, ganz nach Art des Chlorwasserstoffäthers.

Diese Verbindung gab mir bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,410 Gr. von dieser Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,378
Kohlensäure	0,844.

II. 0,520 Gr. derselben Verbindung gaben:

Wasser	0,480
Kohlensäure	1,069.

III. 0,360 Gr., durch gebrannten Kalk zersetzt, gaben mir einen Rückstand von Chlorsilber, welcher 0,4895 wog und 0,1204 Chlor darstellte.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

Kohlenstoff	56,09	56,03	—
Wasserstoff	10,26	10,60	—
Chlor	—	—	33,44.

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Formel $C_{10}H_{22}Cl_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{10}	750,00	56,38
H_{22}	137,50	10,33
Cl_2	442,64	33,29
	1330,14	100,00.

Diese Verbindung wird durch Destillation gleicher Ge-

wichtstheile von Faselöl der Kartoffeln und Phosphorchlorid bereitet, indem das Product der Destillation mehrere Male mit durch Kali alkalisirtem Wasser gewaschen, die Flüssigkeit über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und nach einem angemessenen Zeitraume über dieser Substanz im mit Kochsalz gesättigten Wasserbade destillirt wird.

Gechlortes Chlorwasserstoff-Chloramilen. Aus Regnault's Untersuchungen ist es bekannt, dass, wenn der Chlorwasserstoffäther unter dem Einflusse des Sonnenlichtes der Wirkung des Chlors unterworfen wird, er sich in eine Reihe von Producten umwandelt, welche aus dem allmähligen Verluste einer gewissen Anzahl von Aequivalenten des Wasserstoffes und der Fixirung einer gleichen Anzahl von Aequivalenten des Chlors entsteht. Ich untersuchte, ob die zwischen dem Fuselöl der Kartoffeln und dem Alkohol in so vielen Puncten bestehende Analogie sich auch in diesem Falle zeige. Da es bei einer an Wasserstoff so reichhaltigen Substanz sehr schwierig gewesen wäre, die intermediären Producte festzuhalten, welche Regnault mit solcher Geschicklichkeit untersucht hatte, so nahm ich mir vor, blos die Finalwirkung des Chlors, d. h. die endliche Umwandlung des chlorwasserstoffsauren Amilens in einen Chlorkohlenstoff $C_{10}Cl_{24}$ zu untersuchen. Ich brachte daher einige Grammen dieses Productes in eine mit trocknem Chlor angefüllte Flasche und setzte sie der directen Wirkung der Sonnenstrahlen aus. Anfangs bemerkte ich eine reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, welche bald abnahm, und es trat ein Zeitpunct ein, wo, ungeachtet der starken Bestrahlung des Juli's und August's, jede Wirkung aufhörte. Ich untersuchte alsdann das Product der Reaction. Diese Verbindung zeigte sich nach ihrer Reinigung als eine ziemlich durchsichtige farblose Flüssigkeit, die einen starken und campherartigen Geruch besass. Bei der Analyse gab sie mir folgende Resultate:

I. 0,428 Gr. gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,032
Kohlensäure	0,249.

II. 0,500 derselben Substanz gaben beim Zersetzen durch gebrannten Kalk einen Rückstand von Chlorsilber, welcher 1,692 wog, was 0,4165 Gr. Chlor darstellt.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

	I.	II.
Kohlenstoff	15,86	—
Wasserstoff	0,81	—
Chlor	—	83,30.

Diess stimmt genau überein mit der Formel:

$$C_{10} H_6 Cl_{18} = C_{10} H_{22} Cl_2 - H_{16} + Cl_{16}.$$

Wirklich hat man:

C_{10}	750,0	15,71
H_6	37,5	0,79
Cl_{18}	3983,8	83,50
	4771,3	100,00.

Die geringe Menge von Wasserstoff, welche in der Verbindung zurückbleibt, und die ungeheure Menge von Chlor, welche sich darin fixirt hat, lassen mich glauben, dass bei hinreichend langer Reaction und bei ziemlich kräftiger Wirkung des Sonnenlichtes es gelingen würde, das chlorwasserstoffsaure Amilen in einen Chlorkohlenstoff umzuwandeln, wie diess beim Chlorwasserstoffäther stattfindet.

Essigsaures Amilen. Im reinen Zustande ist es eine farblose, sehr durchsichtige flüchtige Flüssigkeit, welche gegen 125° siedet, ohne sich zu zersetzen. Es besitzt einen ätherartigen und aromatischen Geruch, welcher etwas an den des Essigäthers erinnert. Sein spec. Gew. ist geringer als das des Wassers. Es ist unlöslich in dieser Flüssigkeit, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Fuselöl der Kartoffeln u. s. w. Concentrirte Schwefelsäure färbt es nicht in der Kälte. Beim Erhitzen zeigt sich eine röthlich-gelbe Färbung. Wird die Temperatur noch mehr gesteigert, so erfolgt eine zerstörende Reaction, die Substanz wird schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure. Mit einer wässrigen Auflösung von Kali zusammengebracht, verändert es dieselbe sehr langsam. Durch eine weingeistige Kaliauflösung wird es dagegen sehr schnell verändert, es bildet sich essigsaures Kali und das Oel erzeugt sich wieder.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,260 Gr. essigsaures Amilen gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser 0,242
Kohlensäure 0,614.

II. 0,350 Gr. gaben mir:

Wasser 0,336
Kohlensäure 0,829.

III. 0,410 Gr. desselben Productes, aber von einer andern
reitung, gaben mir:

Wasser 0,401
Kohlensäure 0,969.

Diese Resultate, in 100 Th. übergetragen, leiteten auf fol-
nde Zahlen:

	I.	II.	III.	Ber.
Kohlenstoff	64,38	64,57	64,45	64,62
Wasserstoff	10,51	10,66	10,87	10,75
Sauerstoff	25,11	24,77	24,68	24,63
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Da dieses Product durch die Wärme nicht die geringste
ränderung erlitt, so suchte ich die Dichtigkeit seines Dampfes
f, um die Resultate meiner Analysen controliren zu können.

Ich erhielt folgende Zahlen:

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	168°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,727 Gr.
Rauminhalt des Ballons	302 Cubikcent.
Barometerstand	0,725 Mm.
zurückbleibende Luft	0.

eraus lässt { Gewicht des Litre = 5,791
h ableiten { Dichtigkeit in Bezug auf die Luft = 4,458.

Dieses Resultat stimmt genau mit der Rechnung überein.
'irklich hat man:

$$14 \text{ Vol. C} = 14 \times 0,826 = 11,564$$
$$28 - \text{H} = 28 \times 0,0688 = 1,926$$
$$4 - \text{O} = 4 \times 1,1026 = 4,410$$
$$17,900$$
$$\text{durch 4 div.} = 4,475.$$

Hieraus sieht man, dass diese Verbindung nicht allein eine
m Essigäther völlig analoge Zusammensetzung besitzt, son-
rn dass sie auch dieselbe Art der Molecülarvertheilung ze

Dieses Product wird durch Destillation eines Gemenges

2 Th. essigsaurem Kali, 1 Th. Fuselöl der Kartoffeln und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet, worauf das Product mit alkalisirtem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nachher über Bleioxyd destillirt wird.

Es thut mir leid, dass ich nicht oxalsaures Amilen erzeugen konnte, um zu sehen, ob eben so, wie beim Oxaläther, sein Molecül bei der Verwandlung in Dampf nur 2 Vol. giebt.

Essigsaures Chloramilen. Beim Einleiten eines Chlorstromes in gehörig getrocknetes essigsaures Amilen wird es bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und die Flüssigkeit erhitzt sich. Es tritt aber bald ein Zeitpunct ein, wo alle Einwirkung aufhört. Bringt man alsdann die Retorte, worin sich die Substanz befindet, in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 100° erhalten wird, und fährt mit dem Einleiten des Chlors so lange fort, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure völlig aufhört, so wird die Substanz in ein neues Product verwandelt, welches Chlor enthält und sich, wie wir sogleich sehen werden, durch die Formel $C_4H_6O_3$, $C_{10}H_{18}OCl_4$ darstellen lässt. Diess ist, wie man es in der Amilenreihe sieht, das dem chlorhaltigen Essigäther von Malaguti entsprechende Product.

Bei Behandlung des auf diese Weise bereiteten Productes mit einer Auflösung von basisch-kohlensaurem Natron, nachherigem Waschen mit vielem Wasser und Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure erhält man es ganz rein. In diesem Zustande ist es eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, welche einen angenehmen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, schwerer als diese Flüssigkeit, in Alkohol und noch mehr in Aether löslich ist. Der Wirkung einer Temperatur über 150° ausgesetzt, wird es gelb. Beim Destilliren verändert es sich völlig.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,370 Gr. gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,204 Gr.
Kohlensäure	0,571 -

II. 0,408 Gr. desselben Productes gaben:

Wasser	0,221 Gr.
Kohlensäure	0,634 -

III. 0,510 Gr. desselben Productes gaben mir beim Zersetzen

rch gebrannten Kalk einen Rückstand von Chlorsilber, wel-
er 0,731 Gr. wog, was 0,180 Gr. Chlor darstellt.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

Kohlenstoff	42,14	42,38	—
Wasserstoff	6,17	5,97	—
Chlor	—	—	35,29
Sauerstoff	—	—	—

Diese Resultate stimmen genau überein mit der Formel:

C_{14}	1050	42,25
H_{24}	149,8	6,03
Cl_4	885,4	35,63
O_4	400,0	16,09
	2485,2	100,00.

Als ich dieses Product in eine mit trocknem Chlor ange-
llte Flasche brachte, wurde das Chlor unter dem Einflusse
s Sonnenlichtes anfangs ziemlich schnell absorbirt. Bald liess
Reaction nach, dauerte aber dessenungeachtet immer noch
t. Schon hatten 10 Gr. essigsaures Chloramilen 27 Litre
lor absorbirt und die Flüssigkeit war noch nicht klebrig und
zeigten sich kleine krystallinische Nadeln in der Masse. Ich
be alle Ursache zu glauben, dass, wenn die Wirkung er-
höpft ist, was vielleicht noch einige Monate erfordert, die
erbindung ihren ganzen Wasserstoff verloren und wahrschein-
h in die Verbindung $C_4 Cl_6 O_3, C_{10} Cl_{22} O$ umgewandelt ist,
alog der, welche Leblanc durch die längere Wirkung des
hlors auf Essigäther erhalten hat.

mwandlung des Fuselöles der Kartoffeln in Valeriansäure.

Dumas und Stass haben in ihrer Arbeit über die ge-
nseitige Wirkung der Alkalien und Alkohole bewiesen, dass
s Fuselöl der Kartoffeln sich unter dem Einflusse des Kali's
d einer Temperatur von ungefähr 200° ganz in valeriansau-
s Kali umwandelt. Es blieb noch übrig, zu zeigen, dass das
selöl der Kartoffeln fähig wäre, sich gleichfalls unter dem
ydirenden Einflusse der Luft in Valeriansäure umzuwandeln.
n weiss man aber, dass der Alkohol und der Holzgeist sich
cht und ziemlich schnell unter dem gleichzeitigen Einflusse des
atinmohres und des Sauerstoffes der Luft, der erstere in Es-
säure, der zweite in Ameisensäure umwandeln. Ich habe

mich überzeugt, dass es sich eben so mit dem Fuselöle der Kartoffeln verhält. In diesem Falle ist blos, damit die Wirkung vollständig erfolge, erforderlich, zuvor den Platinmohr zu erwärmen und das Oel tropfenweise darauf zu bringen, so dass es eingesogen wird. Wenn die Operation in einer oben offenen Glasglocke vorgenommen wird, indem man diese auf einen mit Wasser übergossenen Teller stellt, so rinnt an ihren Wänden eine Flüssigkeit herab, welche sich zum Theil im Wasser auflöst und ihm eine saure Reaction mittheilt. Wird die saure Flüssigkeit mit Barytwasser gesättigt, bis zur Trockne abgedampft und das Salz durch Phosphorsäure zersetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften besitzt, welche die Valeriansäure charakterisiren.

Schluss.

Es geht aus allen in meiner ersten und in der zweiten Abhandlung enthaltenen Thatsachen hervor, dass die auffallendste Analogie zwischen dem Fuselöle der Kartoffeln und dem gewöhnlichen Alkohol besteht. Wenn es mir bis jetzt bei der ersten dieser beiden Substanzen nicht gelang, so zahlreiche Verbindungen aufzufinden, als die zweite gegeben hat, so hängt diess einestheils von der sehr geringen Menge von Material ab, die ich zu meiner Verfügung hatte, da ich im Ganzen nur $1\frac{1}{2}$ Litre unreines Oel besass und ich nothwendiger Weise eine beträchtliche Menge desselben bei fruchtlosen Versuchen im Anfange dieser Untersuchungen verlieren musste; andrerseits auch davon, dass, da das Aequivalent dieser Verbindung complicirter ist als das des Alkohols, die entsprechenden Verbindungen sich schwieriger darstellen lassen.

Wenn man jedoch die beiden folgenden Tabellen aufmerksam betrachtet, worin die in der Alkoholreihe und Amilenreihe sich entsprechenden Verbindungen aufgestellt sind, so wird man sich überzeugen, dass sich diese beiden Substanzen einander ehr nähern.

Aether	$C_4 H_8, H_2 O$	—	$\ldots H_{20}, H_4 O_2$
Chlorwasserstoffäther	$C_4 H_8, Cl_2 H_2$	Amilenäther	$C_{10} H_{20}, H_2 O$
Bromwasserstoffäther	$C_4 H_8, Br_2 H_2$	Chlorwasserstoff-Amilen	$C_{10} H_{20}, Cl_2 H_2$
Jodwasserstoffäther	$C_4 H_8, J_2 H_2$	Bromwasserstoff-Amilen	$C_{10} H_{20}, Br_2 H_2$
		Jodwasserstoff-Amilen	$C_{10} H_{20}, J_2 H_2 C$
. . . .	. . . .	. . . .	. . . .
Schwefelweinsäure	$2SO_3, C_4 H_8, H_2 O$	Amilenschwefelsäure	$2SO_3, C_{10} H_{20}, H_2 O$
schwefelweinsaurer Baryt	$SO_3, BaO + SO_3, C_4 H_8, H_2 O$	amilenschwefels. Baryt	$SO_3, BaO + SO_3, C_{10} H_{20}, H_2 O$
Essigäther	$C_4 H_6 O_3, C_4 H_8, H_2 O$	essigsaures Amilen	$C_4 H_6 O_3, C_{10} H_{20}, H_2 O$
chlorhalt. Essigäther	$C_4 H_6 O_3, C_4 H_6 O Cl_4$	gechlortes essigs. Amilen	$C_4 H_6 O_3, C_{10} H_{18} O Cl_4$
Aetheren	$C_4 H_8$	Amilen	$C_{10} H_{20}$
Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$	Amilenaldehyd	$C_{10} H_{20} O_2$ (Dumas u. Stass)
Essigsäure	$C_4 H_8 O_4$	Valeriansäure	$C_{10} H_{20} O_4$.

In dieser Abhandlung ist als Atomgewicht des Kohlenstoffes die Zahl 75,0 angenommen, welche aus den Versuchen von Dumas und Stass hervorgeht, und 0,826 als die Dichtigkeit seines Dampfes.

XXX.

Ueber die Wirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die wasserfreie Camphersäure.

Von
PHILIPP WALTER.

(*Annales de Chim. et de Phys. October 1840. p. 212.*)

Die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die wasserfreie Camphersäure gleicht in keinem Stücke der Einwirkung der Nordhäuser Schwefelsäure auf die wasserfreie Camphersäure. Die wasserfreie Schwefelsäure reagirt, um mich so auszudrücken, auf eine weniger zerstörende Weise, sie reagirt nach den Regeln der Substitutionen. An die Stelle des der Camphersäure entzogenen Kohlenstoffes treten die Elemente der schwefligen Säure, und aus dieser Reaction entsteht eine neue Säure, während die wasserfreie Phosphorsäure bei ihrer Reaction auf die Camphersäure letztere in allen ihren Molecülen angreift und mehrere Verbindungen erzeugt. Wenn man mehrere Schichten von wasserfreier Phosphorsäure und wasserfreier Camphersäure in einer tubulirten Retorte bildet, welche in einen Recipienten mit zwei Oeffnungen mündet, wovon die eine mit einer gekrümmten, unter Quecksilber führenden Röhre versehen ist, und man das Gemenge mit Vorsicht erhitzt, so bemerkt man eine beträchtliche und fortdauernde Gasentwickelung. Nach Beendigung dieser Entwickelung sammelt sich im Recipienten ein leichtflüssiger, etwas gelb gefärbter Körper von einem durchdringenden, aber nicht unangenehmen Geruche, welcher nach mehreren Rectificationen über wasserfreier Phosphorsäure ganz farblos erhalten werden kann. Auf dem Boden der Retorte bleibt eine schwarze stark saure Substanz zurück. Das bei dieser Reaction entstehende Gas ist von einer complicirten Natur. Es ist ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd. In diesem Gemenge aber befinden sich die beiden Gase in einem bestimmten Verhältnisse. Mehrere Versuche zeigten mir, dass auf ein Volumen Kohlensäure vier Volumina Kohlenoxyd kommen. Die Flüssigkeit ist ein Kohlenwasserstoff. Zwei mit zwei verschiedenen Bereitungen vorgenommene Analysen gaben mir dieselbe Menge Kohlenstoff, 88,4 und 88,2 Pro-

cent, aber die Menge des Wasserstoffes war um ein halbes Procent verschieden. Bei einer Analyse erhielt ich 11,6, bei der andern 11,07. Wenn die erste Analyse genau ist, so zeigt der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung in 100 Theilen wie das Terpentinöl. Ich glaube aber nicht, dass es Terpentinöl ist, obwohl seine Bildung durch die Formel der wasserfreien Camphersäure erklärt werden kann. Ich bin eher geneigt zu glauben, dass der erwähnte Kohlenwasserstoff eine Art Naphta ist, welche 89,0 % Kohlenstoff enthält, und dass die bei meinen Analysen gefundene geringere Menge von Kohlenstoff von der Anwesenheit einer geringen Menge von Phosphorwasserstoff herrührt, dessen Abscheidung von dem Kohlenwasserstoff schwierig ist. In dem letztern Falle muss man, um die Bildung des Kohlenwasserstoffes durch die Formel der wasserfreien Camphersäure zu erklären, bei der Reaction die Bildung von Wasser annehmen. Ich würde diese Frage schon lange erledigt haben, wenn die bei dieser Reaction erhaltene Menge von Kohlenwasserstoff beträchtlicher wäre.

XXXI.
Ueber ein fossiles Wachs aus Gallicien.

Von

PHILIPP WALTER.

(Ann. de Chim. et de Phys. October 1840. p. 214.)

Vor mehreren Jahren wurde zu Truskawietz in Gallicien in Lagern von bituminösem Sandstein und Thon in einer Tiefe von 2 bis 3 Metern ein fossiles Wachs entdeckt. Ich verschaffte mir diese Substanz, es fehlte mir aber an Zeit, sie gehörig zu studiren. Nur mit Bedauern sehe ich mich genöthigt, das Wenige, was ich von ihr weiss, bekannt zu machen. Blos die Hoffnung, dass ich später im Stande sein würde, sie genauer zu studiren, konnte mich bestimmen, diese Notiz zu veröffentlichen. Dieses fossile Wachs besitzt eine bräunlich-schwarze Farbe. Sein Geruch ist durchdringend und bituminös. Es ist nicht sehr löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 59° C. Beim Erhitzen in einer tubulirten Retorte im Oelbade schmilzt es

sogleich. Bei einer Temperatur über 100° C. verliert es etwas Wasser. Bei 300° geht noch nichts beim Destilliren über. Erst über 300° C. fängt es an zu sieden, was nur bis 350° C. fortdauert. Zuerst zeigen sich Oele, nachher ein gelbgefärbter Stoff, welcher den grössten Theil des überdestillirten Productes ausmacht. Diese Substanz, von den empyreumatischen Oelen durch Pressen in Leinwand befreit und in siedendem Aether aufgelöst, fällt beim Erkalten als eine äusserst schöne weisse, perlmutterartige Substanz nieder. Diese Substanz gab mir nach dem Schmelzen bei der Analyse folgendes Resultat:

0,185 Substanz gaben 0,574 Kohlensäure und 0,238 Wasser, was in 100 Theilen beträgt:

Kohlenstoff	85,85
Wasserstoff	14,28.

Diess ist also die Zusammensetzung des Doppeltkohlenwasserstoffes, des Paraffins, und da die Schwefelsäure keine Reaction auf diese Substanz zu äussern scheint, so lässt mich diess glauben, dass es wirklich Paraffin ist. Die Untersuchung der bei der Destillation des fossilen Wachses sich bildenden Oele kann ein helles Licht auf die Bildung der Naphta und der analogen Verbindungen werfen, die wahrscheinlich ihre Entstehung Zersetzungen dieser Arten von Körpern verdanken.

XXXII.

Ueber die Zusammensetzung des Pigotits, die mudesige Säure und Mudesinsäure.

Von

J. JOHNSTON.

(Phil. Mag. Novbr. 1840.)

Der Pigotit ist eine von dem Verf. und Hrn. Pigot gefundene Substanz, welche eine Incrustation an den Wänden gewisser Höhlen in den Granitklippen der östlichen und westlichen Küsten von Cornwall bildet. Diese Substanz ist in Masse braun, als Pulver von gelber Farbe, unlöslich in Wasser und Alkohol; beim Erhitzen giebt sie viel Wasser, schwärzt sich, bildet empyreumatische Producte und hinterlässt eine schwarze, bisweilen wie

Graphit glänzende Masse. In der Luft verbrennt sie bei Rothglühhitze langsam mit Hinterlassung einer weissen oder grauen Asche, die aus Thonerde mit einigen fremden Beimengungen besteht.

Die organische Substanz des Pigotits entsteht nach dem Verfasser aus Ueberresten der auf den Moorgründen wachsenden abgestorbenen Pflanzen, welche, indem sie durch das Wasser in die Spalten des darunter liegenden Granits geführt werden, sich mit der Thonerde des zersetzten Feldspathes verbinden, worauf sich die Substanz bei Berührung mit der Luft an den Wänden der Höhlen in Gestalt von Schichten ablagert, die von 1 Linie bis 3 Zoll Dicke haben. Mit Bezug auf diesen Ursprung nennt der Verf. die organische Substanz *mudesige Säure (mudesous acid)*, von *μύδησις*, Faulen durch Nässe, und erwähnt dabei die ihm von Boase mitgetheilte Beobachtung, dass die Wurzeln der *Statice Armeria* eine färbende Substanz enthalten, welche dem Ansehen nach der mudesigen Säure gleicht. Der Verfasser leitet aus seinen Versuchen folgende Sätze ab:

1) Dass der natürliche Pigotit eine dunkelbraune, lösliche, nicht zerfliessliche vegetabilische Säure enthält, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande durch $C_{12}H_{10}O_8$ *) dargestellt wird.

2) Dass diese Säure, die mudesige Säure, dreibasisch ist (das Silbersalz ist $3\,\dot{A}g + C_{12}H_{10}O_8$) und die Metallsalze mit brauner Farbe niederschlägt.

3) Dass diese natürliche mudesigsaure Thonerde (Pigotit) durch folgende Formeln dargestellt wird:

a) an der Luft getrocknet $4\dddot{\bar{A}}l + C_{12}H_{10}O_8 + 27H_2O$,

b) getrocknet bei 212° F. $4\dddot{\bar{A}}l + C_{12}H_{10}O_8 + 10H_2O$, indem sie 27 Procent Wasser verliert,

c) getrocknet bei 300° F. $4\dddot{\bar{A}} + C_{12}H_{10}O_8 + 8H_2O$, indem sie 32 Procent Wasser verliert.

4) Dass dieses natürliche Product jedoch wahrscheinlicher als eine Verbindung des organischen dreibasischen Salzes mit Thonerdehydrat betrachtet werden müsse in folgender Weise:

---

*) Nach den bei uns üblichen Atomgewichten. D. Red.

a) an der Luft getrocknet $(\dddot{Al} + C_{12}H_{10}O_8 + 9H_2O) + 3(\dddot{Al} + 6H_2O)$;

b) getrocknet bei 212° F. $(\dddot{Al} + C_{12}H_{10}O_8 + 4H_2O) + 3(\dddot{Al} + 2H_2O)$;

c) getrocknet bei 300° F. $(\dddot{Al} + C_{12}H_{10}O_8 + 2H_2O) + 3(\dddot{Al} + 2H_2O)$.

5) Bei Behandlung der mudesigsauren Salze sowohl, als der mudesigen Säure mit Salpetersäure, werden dieselben oxydirt und in eine neue braungelbe zerfliessliche Säure verwandelt, welche mehr Sauerstoff enthält und im wasserfreien Zustande durch $C_{12}H_{10}O_{10}$ dargestellt wird.

6) Diese neue Säure, die *Mudesinsäure*, verbindet sich leicht mit Thonerde und Quecksilberoxydul und giebt gelbe Salze. Beide beschriebene Säuren sind ausgezeichnet durch ihre Neigung, Thonerde und Quecksilberoxydul zu fällen. Das mudesinsaure Quecksilber, bei 300° getrocknet, ist $2HgO + C_{12}H_{10}O_{10}$.

7) Chlor entfärbt die beiden Säuren oder ihre Thonerdesalze in Berührung mit Wasser nach und nach gänzlich, während sich Salzsäure bildet.

Sammelt man die weisse gallertartige, anscheinend veränderte mudesige Säure oder Mudesinsäure auf einem Filter und wäscht sie vollkommen aus, so findet man nach dem Trocknen, dass sie kein Chlor enthalten, sondern die Zusammensetzung der Mudesinsäure und ihrer Salze besitzen, die man durch die directe Einwirkung der Salpetersäure erhält. Der Verf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dass eine Chlormudesinsäure existirt und während des Processes gebildet wird, die vielleicht durch $C_{12}H_8Cl_2O_{10}$ repräsentirt werden könnte, aber es gelang ihm nicht, dieselbe zu isoliren.

Die mudesige und die Mudesinsäure unterscheiden sich dadurch von einander, dass die erstere braune und die letztere gelbe Niederschläge mit den Metallsalzen giebt, ferner dadurch, dass die erste an der Luft unveränderlich, die zweite aber zerfliesslich ist. Beide geben zerfliessliche Salze mit Ammoniak und scheinen durch anhaltende Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure, so wie der concentrirten Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt zu werden.

XXXIII.
Ueber Thermoneutralität und damit verwandte Gegenstände.

Von

H E S S.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Wenn man die Auflösung zweier Neutralsalze, welche sich
:genseitig zersetzen, mit einander mischt und das Ther-
ometer vorher und nachher beobachtet, so zeigt es keine Ver-
iderung an, obgleich die stärksten Verwandtschaften befriedigt
orden sind. Der erste Schluss, den man aus diesem Versuche
eht, ist, dass in beiden Fällen gleiche Quantitäten Wärme ver-
aucht worden sind. Dieser Schluss, obgleich vollkommen rich-
g, ist zu allgemein und darum nicht befriedigend. Die Ther-
iochemie giebt die vollständigste Erklärung davon. Man nehme
iehrere Basen, als: Kali, Natron, Ammoniak und Kalk, sämmt-
ch vollständig mit Wasser gesättigt, so entwickeln sie alle
ei der Verbindung mit Schwefelsäure eine gleiche Quantität
Värme. Ein gleiches Resultat bekommt man auch für die Sal-
etersäure, und die Zahl ist geringer als die, welche man für
chwefelsäure erhielt. Ein Gleiches gilt auch für die Salzsäure,
ıre Zahl ist aber auch geringer als die beiden vorhergehen-
en. Die folgende Tabelle zeigt Ihnen alle erhaltenen Zah-
en, wobei ich Sie zu bemerken bitte, dass sie sämmtlich so
ufgeführt sind, wie sie erhalten worden, d. h. ohne Cor-
ection.

	$\dot{H}\dddot{S}$	$\ddot{\ddot{N}}\dot{H}_8$	$H\,Cl\,\dot{H}_{12}$
$\dot{K}$	601	409	361
$\dot{Na}$	605	410	368
NH_3	598	409	369
$\dot{Ca}$	642	451	436

Die letzte Zahl in der ersten Columne wird Ihnen
eicht auffallend erscheinen, da 642 stark von der Mitt
ıbweicht. Dabei ist aber zu bemerken, dass da
icht das wasserfreie $\dot{Ca}\,\dddot{S}$, sondern $\dot{Ca}\,\dddot{S}+\dot{H}$
nan die Wärme zu bestimmen, welche d

wenn er 2 Atome Wasser bindet, so findet man dafür die Zahl 42, so dass die Zahl 642 zusammengesetzt ist aus 600 u. 42. Eine ähnliche Bewandtniss hat es auch mit den übrigen Kalksalzen.

Nehmen wir nun zwei Salze aus der angeführten Tabelle mit der bei ihrer Bildung entwickelten Wärme, so haben wir

z. B. $\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, entwickelte Wärme 451 } Summe
$\dot{K}\,\dddot{S}$ . . . 601 } 1052.

Nach der Zersetzung haben wir

$\dot{Ca}\,\dddot{S} + 2$ aq., entw. W. 642 } 1051.
$\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ . . 409 }

Die beiden Summen stimmen also so genau, als man es nur von einem Versuche erwarten kann. Nehmen wir aber ein Paar andere Salze, welche mit dem Wasser verschiedene Wärmemengen entwickeln, so können wir nicht mehr eine vollkommene Thermoneutralität erwarten. Z. B.

$\dot{Ca}\,\overline{Cl} +$ aq., entw. W. 436 } 1037.
$\dot{K}\,\dddot{S}$ . . 601 }

Nach der Zersetzung aber

$\dot{Ca}\,\dddot{S} +$ aq., entw. W. 642 } 1003.
$\dot{K}\,\overline{Cl}$ . . 361 }

In diesem Falle ist aber die Ursache der Verschiedenheit nicht zweifelhaft. Wenn also zwei Salze sich in einer Auflösung befinden und jede der beiden Basen mit einer der Säuren gleiche Wärmemengen entwickeln, so ist es augenscheinlich für die zu erhaltende Wärmezahl gleichgültig, mit welcher von beiden Basen die Säure verbunden war. Offenbar lässt sich dasselbe Urtheil auch auf die andere Säure anwenden. Die Thermoneutralität ist also dadurch vollkommen erklärt, es lassen sich aber daraus noch weitere Folgerungen ziehen. Da die Menge der Wärme, welche eine Säure mit verschiedenen Basen entwickelt, constant ist, so folgt daraus, dass auch der Unterschied der Quantitäten, welche zwei Säuren entwickeln, constant ist. Es ist also hinreichend, die Menge Wärme zu wissen, welche irgend eine bekannte Säure mit irgend einer selbst bis dahin nicht bekannten Base entwickelt, um die Quantitäten zu finden, welche diese Base mit allen übrigen Säuren,

unter Voraussetzung der Neutralität, entwickeln muss. Es ist wohl zu bemerken, dass nicht alle Verbindungen gleich geeignet sind, um die Menge der dabei entwickelten Wärme zu bestimmen, dass es also ein wesentlicher Vortheil ist, aus der ganzen Reihe der Verbindungen nur diejenige aussuchen zu dürfen, welche sich den Bedingungen des Versuches am besten fügt.

Bis jetzt habe ich immer die Menge der entwickelten Wärme als das Maass der Affinität betrachtet. Sollen wir zu den Gesetzen derselben gelangen, so müssen wir nicht nur im Allgemeinen vergleichen, sondern alle ihre Wirkungen im Einzelnen messen können. Es muss also vor allen Dingen die Frage beleuchtet werden: wie kann die Wärme ein Maass der Affinität abgeben, wenn eine Säure mit allen Basen eine gleiche Wärmemenge entwickelt und wir doch wissen, dass das Kali eine stärkere Affinität als Kalk besitzt? Darauf antwortet die Thermochemie: die Wärmemenge, welche eine Säure mit einer wasserhaltigen Base entwickelt, drückt eigentlich nur den Unterschied zwischen der Wärme aus, welche Wasser und Säure aus derselben Base entwickeln. Die ganze Menge Wärme, welche die reine Säure mit der reinen Base entwickelt, ist also die Summe der Wärmen, welche die Base mit Wasser entwickelt, plus dem Unterschiede zwischen Wasser und Säure. Um die Frage zu lösen, muss man also nothwendiger Weise die Menge der Wärme kennen, welche jene Base mit Wasser entwickelt.

Beleuchten wir aber zuerst die Frage, was diese Quantität für einen Einfluss auf die Thermoneutralität ausüben kann. Für's Erste ist einleuchtend, dass, wenn man zu beiden Basen, welche im obigen Beispiele als Salze in der Auflösung sich befanden, gleiche Mengen Wärme addirt, die Gleichheit der beiden Summen dadurch nicht beeinträchtigt wird. Es ist aber eben so einleuchtend, dass, wenn jeder der beiden Basen verschiedene Wärmemengen zugeschrieben werden, die Gleichheit der Summen eben so wenig gestört wird, weil in jeder Summe beide Quantitäten sich wiederfinden werden. Daraus folgt aber, dass man, von dem Grundsatze der Thermoneutralität ausgehend, gar keinen Schluss ziehen kann und seine Zuflucht zum directen Versuche nehmen muss.

Es ist leicht, die Mengen der Wärme zu finden, welche

der Kalk bei seiner Verbindung mit Wasser entbindet. Sie beträgt nach meinen Versuchen 163 auf 1 Atom Kalk. Da mir kein wasserfreies Kali zu Gebote stand, so schmolz ich Aetzkali, bis es kein Wasser mehr entwickelte. Es wird angenommen, dass es dann $\dot{K}\,\dot{H}$ sei. In Wasser aufgelöst, entwickelte es im Minimum 303 und im Maximum 344 Wärmeeinheiten für jedes Atom Kali. Ohne sehr genau zu sein, geben diese Zahlen schon eine bestimmte Antwort, und berücksichtigen wir noch, dass das erste Atom Wasser gerade dasjenige ist, welches am meisten Wärme entwickelt, so ist es ausgemacht, dass das Kali, d. h. die stärkere Base, auch die grössere Menge Wärme entwickelt.

Wendet man das Maass der Wärmeentwickelung auf die Constitution einiger Salze an, so gelangt man zu interessanten Aufschlüssen. Die wichtigen Untersuchungen von Graham haben uns belehrt, dass das Krystallwasser, welches einige Salze enthalten, nicht alles mit gleicher Kraft gebunden ist; so z. B. enthält der Zinkvitriol 7 Atome Wasser, wovon 6 bei 100 Grad weggehen, das letzte aber erst bei 238 Grad. Er drückt also das Salz durch folgende Formel aus: $\dot{Zn}\,\dddot{S}, \dot{H} + 6\,\dot{H}$. Setzt man zu diesem Salze schwefelsaures Kali hinzu, so krystallisirt es in folgender Verbindung: $\dot{Zn}\,\dddot{S}, \dot{K}\,\dddot{S} + 6\dot{H}$, und alles Krystallwasser entweicht bei 121°. Ein Atom Wasser ist also durch 1 Atom Salz ersetzt worden und er bezeichnet dieses Atom mit dem Ausdruck *salinisches Wasser*. Diese Vorstellung überträgt Graham auf die Constitution der schwefelsauren Salze überhaupt. Nach ihm besteht das zweite Hydrat der Schwefelsäure (*Elements of Chemistry p. 328*) aus schwefelsaurem Wasser und einem Atom salinischem Wasser $\dot{H}\,\dddot{S}, \dot{H}$. Wenn man nun in dieser Formel das salinische Wasser oder das zweite Atom durch schwefelsaures Kali ersetzt, so erhält man $\dot{H}\,\dddot{S}, \dot{K}\,\dddot{S}$ als Ausdruck für die Constitution des wasserhaltigen sauren schwefelsauren Kali's. Fragt man nun, ob das die richtige Constitution des Salzes sei, so muss man vom Standpuncte der Thermochemie aus die Frage mit Nein beantworten; denn wenn die Wirkung des Salzes sich wirklich nur darauf beschränkte, das zweite Atom Wasser zu ersetzen, so müsste diess ohne Wärmeentwickelung geschehen,

weil die dazu gehörige Menge Wärme schon früher durch das Wasser ausgeschieden worden ist. Stellt man aber den Versuch an, so findet man, dass sich eine neue Menge Wärme entwickelt, *das Salz also mehr thut, als ein Atom Wasser ersetzen.* Welche ist also die wahre Constitution dieses Salzes? Nach einer andern Ansicht hält man es für ein Doppelsalz ($\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$). Diese halte ich aber auch nicht für die richtige. — Um zur vollständigen Kenntniss der Constitution dieses Salzes zu gelangen, muss man die Wärmemengen kennen, welche zwischen jedem seiner Elemente sich entwickeln.

Die Wärme, welche Kali mit Wasser entwickelt, sei, weil wir sie noch nicht kennen, x; die Wärmemenge, welche sich zwischen $\dddot{S}$ u. $\dot{H}$ entwickelt, ist 310; die Wärme zwischen wasserhaltigem Kali und $\dot{H}\dddot{S}$ ist 601. Also die ganze Wärme zwischen $\dot{K}$ u. $\dddot{S} = x + 911$.

Die Wärmemenge, welche sich zwischen $\dot{K}\dddot{S}$ u. $\dot{H}\dddot{S}$ entwickelt, ist schwer zu bestimmen. Daher bereitete ich vorläufig das wasserfreie Salz $\dot{K}\dddot{S}_2$ und bestimmte die Wärme, welche entwickelt wird, wenn das zweite Atom Säure durch ein Alkali gesättigt wird. Ich fand, dass ihre Menge 406 beträgt. Die Bedeutung dieser Zahl ist nicht schwer zu finden; hätte man das erste Hydrat der Schwefelsäure mit dem Alkali gesättigt, so hätte man in diesem Falle 601 erhalten; wäre die Säure vorläufig vollständig mit Wasser gesättigt worden, so entwickelt das Alkali dann nur 407 Wärme, was aber mit der Zahl zusammenfällt, welche das saure Salz liefert. In diesem Salze hat also das zweite Atom Säure gerade so viel Wärme schon verloren, als Wasser aus der Schwefelsäure überhaupt entwickeln kann. Diese Menge ist aber bekanntlich 510.

Es bleibt also nur die Menge Wärme zu bestimmen, welche durch das Hinzutreten von einem Atom Wasser zu dem Salze entwickelt wird. Diese zu bestimmen, ist mir aber wegen ihrer Kleinheit noch nicht gelungen. Vorläufig wollen wir also nur annehmen, dass diese Menge kleiner sei als die, welche das zweite Atom Wasser aus der Schwefelsäure scheidet, also kleiner als 77. Wir haben also $\dot{K}x + 911\ \dddot{S}$, $510\ \dddot{S}$; $y\ \dot{H}$. Sie sehen also, dass die abnehmende Menge der Wärme

in diesem Ausdrucke jedem Atome seinen Platz anweist. — Wäre die Graham'sche Ansicht die richtige, so müssten sich zwischen $\dot{K}\ \dddot{S}$ u. $\dot{H}\dddot{S}$ 77 Wärme entwickeln, es entwickeln sich aber beinahe 200. Mir scheint es keinem Zweifel unterworfen zu sein, dass das wasserhaltige sowohl, als auch das wasserfreie schwefelsaure Kali nur *ein* Salz ist, welches in dem einen Falle mit Krystallwasser verbunden ist. Wenn es nun unumgänglich ist, die verschiedenen Antheile Wärme, welche zwischen je 2 Atomen sich entwickelt, in den Formeln zu bezeichnen, um eine richtige Ansicht über die Zusammensetzung des Stoffes zu bekommen, so folgt auch daraus die Nothwendigkeit, eine bessere Bezeichnungsweise, als die im vorhergehenden Beispiel gebrauchte, zu besitzen. — — Diese war schon unbequem, wo es sich nur um 3 oder 4 Atome handelte; was wäre sie denn, wenn man es mit mehr zusammengesetzten Stoffen zu thun hätte, wie z. B. die organischen Stoffe es sind? Vor dieser Schwierigkeit müssen wir uns aber nicht zu sehr fürchten. Kennen wir erst das Gesetz der Abnahme von dem Centrum zur Peripherie, wenn ich mich so ausdrücken darf, so werden wir wahrscheinlich so einfache Verhältnisse finden, dass uns dann auch ein weiterer Blick noch erlaubt sein wird; dazu gehört nur Arbeit, indem ich überzeugt bin, dass keine wesentliche Schwierigkeit im Wege liegt.

XXXIV.

Ueber die Wärmemenge, die sich bei der Verbrennung der Kohle und des Kohlenoxydgases entwickelt.

Von

EBELMEN, Ingenieur des Mines.

(*Compt. rend. T. XI. p. 346.*)

In der Sitzung der Academie der Wissenschaften theilte Hess derselben einige Resultate über Wärmemessungen bei gewissen chemischen Verbindungen mit, wobei bemerkt wurde, dass die Gesetze, die er davon herleitet, bei den Untersuchungen von Dulong, in sofern dieselben die Verbrennung der Kohle betreffen, ihre Anwendung finden und dass die bei dieser Ver-

ennung durch das erste Atom Sauerstoff entwickelte Wär-
emenge sich zu der, welche das zweite Atom entwickelt,
ie 3 : 2 verhält. Wenn man also mit Hess annimmt, dass
e bei einer Verbindung entwickelte Wärmemenge constant ist,
he die Verbindung direct vor sich, oder finde sie auf indi-
cte Weise und bei verschiedenen Wiederholungen statt, so
lgt daraus der Schluss, dass die Kohlensäure Wärme ent-
ickelt, wenn sie sich in Kohlenoxyd verwandelt, weil 2 At.
uerstoff bei der Bildung von Kohlenoxydgas 6 Wärme ent-
ickeln, während sie bei der Bildung von Kohlensäure nur 5
twickeln würden.

Da die von Hrn. Hess aufgestellten Folgerungen sehr wich-
g für die Erklärung der Phänomene sind, welche in den
ohöfen vorgehen, so habe ich die Rechnungen prüfen wollen,
e denselben zur Basis dienen, und ich habe gefunden, dass
n Irrthum in der Art und Weise stattfand, wie sie gemacht
urden, und dass die Resultate, die daraus folgen, gerade den
isgesprochenen entgegen waren.

Aus dem Mittel der vier Versuche, die Dulong über
e Verbrennung der Kohle machte, findet man, dass ein Litre
ohlendampf bei seiner vollständigen Verbrennung 7858 Ein-
iten Wärme giebt. Wenn man diese Zahl mit derjenigen,
e Despretz erhalten hat, vergleicht (7815 Einheiten für
Grm. Kohle), so sieht man klar, dass Dulong angenom-
en hat, die Kohlensäure enthalte ½ Volum. Kohlendampf und
Volum. Sauerstoff, beide condensirt zu einem Volumen, weil,
ei dieser Voraussetzung, ein Litre Kohlendampf 1,018 Gr.
iegen würde.

Also erzeugt ein Litre Kohlendampf bei seiner Verbren-
ung 2 Litre Kohlensäure und entwickelt 7858 Einheiten Wär-
ie. Mithin verzehren 2 Litre Kohlenoxyd, die 1 Litre Koh-
endampf enthalten, ein Litre Sauerstoff und geben bei der
Verbrennung 2 Volum. Kohlensäure und 6260 Wärmeeinheiten.

Die Menge Wärme, die bei Verwandlung von 1 Litre
Kohlendampf in Kohlenoxydgas entwickelt wurde, ist also nur
gleich 1598 Einheiten gewesen oder 0,216 von der gan-
zen Menge Wärme, die bei der vollständigen Verbrennung der
Kohle entwickelt worden. Die bei der Verbindung der ersten
Atome Sauerstoff entwickelte Menge Wärme verhält sich zu

der bei der Verbindung der zweiten entwickelten wie 0,27 : 1 oder annähernd 1 : 2.

Es ist leicht, von diesen Zahlen die Erniedrigung der Temperatur abzuleiten, welche die reine Kohlensäure zeigen soll, wenn sie sich in Kohlenoxydgas verwandelt. In der That enthält ein Litre Kohlensäure ½ L. Kohlendampf, dessen vollständige Verbrennung 3923 Wärmeeinheiten gegeben hat.

1 Litre Kohlensäure nimmt ½ Litre Kohlendampf auf und giebt 2 L. Kohlenoxydgas, dessen Verbrennung 6260 Einheiten geben wird. Es sind also 10189 Wärmeeinheiten entwickelt worden; da sich aber im Ganzen nur ein Litre verbrannter Kohlendampf gebildet hat, so wird die Verbrennung nur 7858 Wärmeeinheiten geben. Die Differenz von 2331 bezeichnet also die Menge von Wärme, die ein Litre Kohlensäure absorbirt und latent gemacht hat, indem es sich in 2 Litre Kohlenoxyd verwandelte.

Die gebildeten 2 Litre Kohlenoxyd wiegen 2,514 Gr. Wenn die specifische Wärme dieses Gases nach Laroche und Bérard 0,2884 ist, so findet man, dass 2 Litre bei einer Temperaturerniedrigung von 1° eine Menge Wärme $= 2{,}514 \times 0{,}2884 = 0{,}727$ entwickeln. Die Temperaturerniedrigung, welche die Absorption von 2331 Einheiten latent gemachter Wärme zur Folge hat, wird also $\frac{2331}{0{,}727} = 3206°$ sein.

Diese Rechnungen setzen voraus, dass die bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge dieselbe ist, wenn die Verbindung direct vor sich geht, oder bei verschiedenen Wiederholungen stattfindet. Dieses Gesetz, das von Hrn. Hess ausgesprochen worden ist, scheint übrigens übereinstimmend mit allen Analogien. — Der Fehler, welchen Hess begangen hat, kommt daher, weil er in der Kohlensäure ein Volumen Kohlendampf und ein Volumen Sauerstoff, beide condensirt zu einem Volumen, angenommen hat, was dem Kohlendampf eine zweimal geringere Dichtigkeit zuschreibt, als sie Dulong angenommen hat.

XXXV.
Ueber die Zimmtsalpetersäure und die zimmtsalpetersauren Salze.

Von
MITSCHERLICH.

(Vom. Verf. mit Zusätzen mitgetheilt aus den Berichten der Berl. Academie.)

Die Zimmtsalpetersäure erhält man, wenn man in concentrirte Salpetersäure pulverisirte Zimmtsäure einträgt; man wendet dazu Salpetersäure an, aus welcher man durch Kochen die salpetrige Salpetersäure entfernt hat und die man so viel als möglich erkalten lässt; wenn man wenig Zimmtsäure anwendet, so sieht man, wie diese sich zuerst vollständig auflöst; nach einigen Augenblicken erwärmt sich die Flüssigkeit und eine krystallinische Verbindung scheidet sich aus. Die Wärmeentwickelung dauert so lange fort, als die Bildung und Ausscheidung dieser Verbindung stattfindet. Nimmt man auf 8 Th. Salpetersäure 1 Th. Zimmtsäure, so steigt die Temperatur des Gemenges um 40°, eine Zersetzung der Salpetersäure bemerkt man dabei durchaus nicht; die ausgeschiedene Zimmtsalpetersäure bildet ein solches Haufwerk von Krystallen, dass sie die Flüssigkeit wie ein Schwamm einsaugt. Will man grössere Mengen Zimmtsalpetersäure darstellen, so reibt man die Zimmtsäure mit der Salpetersäure zusammen, die man jedoch sorgfältig abkühlen lässt, damit die Temperatur nicht über 60° steige. Da die Zimmtsalpetersäure in Wasser fast ganz unlöslich ist, so übergiesst man die Masse mit viel Wasser und wäscht sie aus, bis alle reine Salpetersäure entfernt ist. Man löst sie alsdann in kochendem Alkohol auf, woraus sie sich beim Erkalten fast ganz ausscheidet; darauf filtrirt und wäscht man sie mit kaltem Alkohol aus.

Die Zimmtsalpetersäure ist weiss, mit einem schwachen Stich in's Gelbe; die Krystalle sind so klein, dass man ihre Form nicht bestimmen kann; sie schmilzt bei ungefähr 270° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; etwas über 270° erhitzt, kocht sie, wobei sie zersetzt wird. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, in kochendem nur sehr wenig. Durch ihre Löslichkeit in Alkohol kann man sie leicht von anderen ihr nahe stehenden Säuren trennen; sie ist

bei 20° in 327 Th. Alkohol löslich, während Zimmtsäure in 4,2, Benzoësäure in 1,96 und Benzoësalpetersäure in weniger als gleichen Theilen löslich ist. Mit wenig Wasser gekocht, bildet sie nicht damit eine ölartige Flüssigkeit, welche unter der gesättigten kochenden Auflösung sich ansammelt, wie dieses mit der Benzoësäure und Benzoësalpetersäure der Fall ist. In kochender Salzsäure ist sie etwas löslich, wird aber nicht davon zersetzt.

Gegen Basen verhält sie sich wie eine schwache Säure; die Kohlensäure treibt sie aus, ihre alkalischen Salze reagiren neutral, diese sind sehr leicht löslich, die übrigen schwer oder unlöslich. Die alkalischen Salze erhält man durch Sättigen der Basis mit der Säure, die übrigen dadurch, dass man ein neutrales zimmtsalpetersaures Salz, am besten das zimmtsalpetersaure Ammoniak, zu einem löslichen Salze der Basis, womit man die Säure verbinden will, hinzusetzt. Das zimmtsalpetersaure Natron und zimmtsalpetersaure Kali erhält man, wenn man die Auflösung desselben verdampfen lässt, in warzenförmigen Krystallgruppen. Setzt man Kali im Ueberschusse zu einer Auflösung von zimmtsalpetersaurem Kali, so scheidet sich dieses in bestimmbaren prismatischen Krystallen aus. Das Ammoniaksalz zersetzt sich, wie dieses auch beim benzoësauren Ammoniak der Fall ist, das Ammoniak entweicht und die Säure scheidet sich aus, aber nicht in erkennbaren Krystallen; das Kali- und Natronsalz verändern sich nicht an der Luft. Von den übrigen Salzen ist das Magnesiasalz am leichtesten löslich; wenn man eine verdünnte Auflösung eines Magnesiasalzes mit einem zimmtsalpetersauren Alkali versetzt, scheidet es sich nicht sogleich aus; nach einiger Zeit bilden sich warzenförmige Krystallgruppen. Die übrigen Salze sind pulverförmige Niederschläge; das Silbersalz ist sehr wenig in Wasser löslich. Die zimmtsalpetersauren Salze verpuffen, wenn sie erhitzt werden, besonders das Kali- und Natronsalz; erhitzt man das Silbersalz sehr vorsichtig, so zersetzt es sich so allmählig, dass man kein Silber verliert. Durch starke Säuren werden die Salze zersetzt, indem sich die Säure ausscheidet.

Kocht man Zimmtsalpetersäure mit etwa 20 Th. Alkohol, zu dem man etwas Schwefelsäure hinzusetzt, mehrere Stunden, wobei die Temperatur nicht über 80° steigt, so löst sich die Säure allmählig auf; aus der erkaltenden Flüssigkeit sondert

sich der Aether in prismatischen Krystallen aus, deren Form nicht bestimmbar ist; durch Auflösen in Alkohol, welchen man mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch der Aether nicht zersetzt wird, und Krystallisiren aus demselben erhält man den Aether rein; mit einer verdünnten Kaliauflösung gekocht, giebt er zimmtsalpetersaures Kali und Alkohol. Er schmilzt bei 136° und kocht bei ungefähr 300°; er wird dabei zersetzt.

Mehrere Säuren von ähnlicher Zusammensetzung wie die Zimmtsalpetersäure bilden Aetherarten, welche krystallisiren; am ausgezeichnetsten sind die Krystalle des Benzoësalpetersäureäthers (=4C 10H 1O+14C 8H 2N 7O); sehr gut krystallisiren der Pikrinsalpetersäureäther, der Anissalpetersäureäther, der Benzoësalpetersäure-Holzäther u. a. m. Zimmtsäure lässt sich von Benzoësäure bekanntlich dadurch unterscheiden, dass sie, mit verdünnter Salpetersäure destillirt, Bittermandelöl giebt; leichter jedoch noch durch die Bildung von Zimmtsalpetersäure.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5165 Gr. Säure 0,1695 Gr. Wasser und 1,0525 Gr. Kohlensäure; Sauerstoffgas wurde dabei nicht angewandt; und 0,299 Gr. gaben 18,22 C. C. Stickstoffgas, für 0° und 760° Mm. B. berechnet. Hiernach besteht die Säure in 100 Th. aus:

56,38 Kohlenstoff, 3,64 Wasserstoff, 7,73 Stickstoff, 32,24 Sauerst.

Wenn sie aus 18C 14H 2N 8O besteht, so enthält sie:

56,34 Kohlenstoff, 3,58 Wasserstoff, 7,25 Stickstoff, 32,78 Sauerst.

Hiermit stimmt die durch die Untersuchung gefundene Zusammensetzung so nahe überein, dass dieses Verhältniss als das richtige anzusehen ist; sie hat sich demnach gebildet, indem 1 At. Salpetersäure sich mit 1 At. Zimmtsäure vereinigte und 1 At. Wasser ausschied.

Um die Zusammensetzung der Salze zu bestimmen, wurde das Silbersalz untersucht; es war durch Fällung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd mit zimmtsalpetersaurem Ammoniak dargestellt worden. Wenn es bei 100° getrocknet worden ist, so giebt es, wenn es darauf bei 140° erhitzt wird, wobei die Zersetzung anfängt, kein Wasser mehr ab; das analysirte Silbersalz war bei 120° getrocknet worden. 1,0661 Gr. zimmtsalpetersaures Silberoxyd gaben, vorsichtig zersetzt, 0,3785 Silber, 1,8055 gaben 0,8757 Chlorsilber und 1,2535 gaben 0,590 Chlorsilber; nach dem ersten Versuche sind in 100 Th.

38,12, nach dem zweiten 38,31 und nach dem dritten 38,11 Silberoxyd enthalten. Aus dieser Untersuchung folgt, dass, indem das Silberoxyd sich mit der Säure verband, sich noch eine Portion Wasser ausgeschieden hat und die an Basen gebundene Säure aus 18C 12H 2N 7O besteht. Berechnet man nach diesem Verhältnisse die Zusammensetzung des Silbersalzes, so enthält es 38,41 Silberoxyd und 61,59 Säure.

Noch besser kann man diese Zusammensetzung durch die Analyse des Aethers, welchen man reiner als das Silbersalz erhalten kann, nachweisen. 0,52375 Gr. Zimmtsalpetersäureäther gaben 0,234 Wasser und 1,13075 Kohlensäure; er enthält also in 100 Th. 59,74 Kohlenstoff und 4,955 Wasserstoff. Wenn er aus 18C 12H 2N 7O + 4C 10H 1O besteht, so enthält er:

60,14 Kohlenstoff, 4,91 Wasserstoff, 6,33 Stickstoff, 28,61 Sauerstoff.

Die Zimmtsalpetersäure ist bisher, obgleich über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Zimmtsäure viele Versuche angestellt worden sind, unbeachtet geblieben, weil man die Temperatur sich zu stark erhöhen liess; nimmt man nämlich mehr Zimmtsäure als 1 Th. auf 8 Th. Salpetersäure, so steigt die Temperatur über 60°, und sobald diese Temperatur eintritt, findet eine heftige Zersetzung der Salpetersäure statt; es bildet sich eine Säure, welche von Plantamour zuerst beobachtet, deren Zusammensetzung von Marchand und Mulder ermittelt worden ist und über deren Salze Mulder eine ausführliche Untersuchung angestellt hat, die Benzoësalpetersäure nämlich, und ausser dieser noch eine andere, welche noch nicht untersucht worden ist. Mulder hat diese Säure ausser aus der Zimmtsäure auch aus dem Zimmtöl und der Benzoësäure dargestellt. Die krystallisirte Säure besteht nach ihm aus 14C 10H 2N 8O und, wenn sie an Silberoxyd gebunden ist, aus 14C 8H 2N 7O; sie verhält sich also zur Benzoësäure wie die Zimmtsalpetersäure zur Zimmtsäure. Mulder giebt an, dass die Benzoësalpetersäure sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd nach längerem Kochen bilde; erhitzt man jedoch Salpetersäure mit Benzoësäure nur einige Zeit, so dass sich sehr wenig an Stickstoffoxyd entwickelt hat, so hat sich die Benzoësäure ganz in die neue Säure umgeändert, so dass die Entwickelung von Stickstoffoxyd von der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoësalpetersäure herrührt. Die so dargestellte

äure wurde mit Kupferoxyd verbrannt und ihre Zusammen-
etzung ganz so wie die von Mulder dargestellte gefunden;
nige Verschiedenheit in den Salzen, z. B. dass das Natron-
alz gut krystallisirt erhalten werden kann und nicht zerfliesst,
ührt vielleicht von der hiesigen trocknen Luft her. Diese Säure
ildet sich unstreitig stets, wenn Salpetersäure auf Substanzen
irkt, die durch Oxydation Benzoësäure geben. Von dieser
äure ist jedoch die Säure, welche man durch Oxydation des Anis-
les erhält, durchaus verschieden; diese Säure ist keine Benzoë-
äure und enthält keinen Stickstoff, sie löst sich ohne Zersetzung
concentrirter Salpetersäure auf, verbindet sich damit und bildet
ine neue Säure, der Zimmtsalpetersäure und Benzoësalpetersäure
nalog zusammengesetzt. Diese Säuren wurden in diesem Sommer
on Weltzien dargestellt und werden jetzt näher von ihm un-
ersucht *).

Mulder nennt die von ihm untersuchte Säure *acide ni-
robenzique*; da sie der Benzoëschwefelsäure und der Zimmt-
alpetersäure analog zusammengesetzt ist und sich auf eine ähn-
che Weise bildet, so scheint der Name Benzoësalpetersäure am
assendsten. — Mit Schwefelsäure lässt sich die Zimmtsäure
icht auf dieselbe Weise verbinden wie die Benzoësäure, sie
ird dadurch zersetzt; destillirt man die Zimmtsäure mit Kalk-
dehydrat, so erhält man nicht, wie bei der Benzoësäure, ei-
en Kohlenwasserstoff und kohlensaure Kalkerde; die Zimmt-
äure wird in verschiedene Producte zerlegt; Kohlensäure und
ohle bleiben bei der Kalkerde zurück; die übergegangene Masse
nterlässt, der Destillation unterworfen, einen bedeutenden theer-
nlichen Rückstand, und die übergegangene Flüssigkeit hat keinen
onstanten Kochpunct, sondern sie verhält sich in dieser Hin-
cht wie Steinöl; sie riecht wie Benzin, unterscheidet sich
ber davon dadurch, dass sie tief unter 0° noch flüssig ist; sie
t unstreitig ein Gemenge, welches vielleicht Benzin enthält.
b dieser oder ein andrer Kohlenwasserstoff die von verschie-
enen Chemikern angegebenen Verbindungen mit Schwefelsäure
. s. w. liefert, die nach den Angaben derselben den Benzin-

*) Dieselben Säuren sind auch nach einer Notiz in dem Septem-
erhefte d. Ann. d. Pharm. von Cahours aufgefunden und analysirt.
D. Journ. Bd. XXII. Heft 1.)

verbindungen analog zusammengesetzt sind und einen Kohlenwasserstoff, welcher aus 16 C 16 H besteht, enthalten, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Diesem Destillationsproducte ähnlich verhalten sich nach einer Untersuchung von Croft die ölartigen Substanzen, welche man erhält, wenn man Campher und Zimmtöl durch ein glühendes Rohr leitet. Aus den bisher angestellten Untersuchungen lässt sich nicht entscheiden, ob die Zimmtsäure der Benzoësäure analog aus einem Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure, oder aus Benzin, mit einer andern Säure verbunden, welches das wahrscheinlichere ist, bestehe; für die letztere Meinung spricht die Umänderung der Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure in Bittermandelöl, welches als aus Benzin und Ameisensäure, weniger 1 At. Wasser, zusammengesetzt angesehen werden kann, und in Benzoësäure, in welchem Falle nur derjenige Theil der Verbindung, welcher von der Säure herrührt, sich würde oxydirt haben und der, welcher vom Benzin herrührt, unverändert geblieben sein würde.

Die Benzoëschwefelsäure, die Benzoësalpetersäure und die Zimmtsalpetersäure gehören zu einer Gruppe von Verbindungen, von denen man annehmen muss, dass sie aus einer unorganischen Säure und einer sogenannten organischen Säure bestehen; in den salpetersauren Verbindungen ist 1 At. von beiden Säuren enthalten, in den schwefelsauren ist 1 At. Benzoësäure mit 2 At. Schwefelsäure verbunden, sie ist eine zweiatomige Säure. Die Capacität dieser Säure richtet sich nach der unorganischen Säure; die organische ist damit verbunden, ohne auf die Sättigung Einfluss zu haben, auf ähnliche Weise wie in der Kieselflusssäure Fluorkiesel mit dem Fluorwasserstoff, und wie indifferente Körper organischen Ursprunges, z. B. Benzin mit Säuren, sich verbinden. Diese Gruppe zeigt auf eine klare Weise, wie mit jedem hinzukommenden Atom 1 Atom Wasser austritt, welches man sich so zu denken hat, dass da, wo z. B. 1 At. Benzin und 1 At. Kohlensäure sich berühren, 1 At. Wasser austritt und dass da, wo 1 At. Benzoësäure und 1 At. Salpetersäure sich berühren, von dieser 1 At. Sauerstoff und vom Benzin der Benzoësäure 1 Doppelatom Wasserstoff als Wasser austritt, so dass eine neue Säure entsteht, welche weder Benzin, noch Kohlensäure, noch Salpetersäure enthält, aber die übrig gebliebenen Atome in derselben relativen Lage wie vorher. (Ueber Atome

on ähnlicher Zusammensetzung siehe die Abhandlung über das enzin in den Abhandlungen der königl. preuss. Academie aus dem ahre 1833. S. 497.) In diesen drei Säuren können die beiden jeder Säure enthaltenen Säuren nur schwache Verwandtschaft einander haben, welches man aus der geringen Wärmeent-ickelung, welche bei ihrer Bildung stattfindet, anzunehmen erechtigt ist, da man die Wärme, welche bei einer chemischen erbindung frei wird, als das Maass der chemischen Verwandt-chaftskraft ansehen darf. Wenn sich Schwefelsäure mit Ben-oësäure oder Salpetersäure mit Zimmtsäure verbinden, so wird icht so viel Wärme frei, als wenn die Schwefelsäure sich mit At. Wasser vereinigt. Dessenungeachtet werden diese Ver-indungen weder bei der gewöhnlichen Temperatur noch beim ochpuncte der Auflösungen durch einen Ueberschuss von Basis ersetzt; diese Verbindungen sind also auch in dieser Hinsicht ls eigenthümliche anzusehen, wofür bei den sogenannten un-rganischen keine Analogie vorkommt.

XXXVI.
eber den Chloroxaläther und die von ihm abgeleiteten Körper.

Von

J. MALAGUTI.

(Ann. de Chim. et de Phys. Juli 1840. p. 299.)

Seitdem es gelungen ist, dem Schwefeläther allen Was-erstoff zu entziehen und ihn durch Substitution mit einer äqui-alenten Menge von Chlor zu verbinden, schien es mir wichtig u sein, zu einem gleichen Resultate bei den zusammengesetzten etherarten zu gelangen, welche allgemein als Verbindungen des chwefeläthers und einer wasserfreien Säure betrachtet werden.

Die Wichtigkeit einer solchen Untersuchung zu beweisen, ürde heut zu Tage überflüssig sein, wo Alle, welche sich it Chemie beschäftigen, mit den wichtigen Fragen nicht un-ekannt sein können, die kürzlich aufgeworfen worden sind nd deren Ursprung auf mehr oder weniger neue Arbeiten zu-ückgeht, welche alle zum Zwecke haben, Erscheinungen von erselben Ordnung wie die, welche den Gegenstand dieser Ab-andlung ausmachen, aufzuklären.

Von allen zusammengesetzten Aetherarten schien der Oxal-

äther am besten zu meinen Absichten zu passen, erstens weil ich, da diese Substanz keinen andern Wasserstoff enthält als den, welchen man seinem basischen Elemente zutheilt, auf eine grössere Leichtigkeit bei der Erklärung der zu entdeckenden Erscheinungen rechnete, sodann weil ich hoffte, da er von allen zusammengesetzten Aetherarten der einzige ist, von dem man mehrere abgeleitete Körper kennt, durch diese Wahl mich in die günstigsten Umstände zu versetzen, um eine Reihe von Producten zu erhalten, deren allgemeines Studium nothwendig ein weites System von gegenseitiger Bestätigung veranlasst haben würde.

Da der Oxaläther zu der Reihe von Aetherarten gehört, welche nach meinen eigenen Versuchen der Wirkung des Chlors widersteht, so war ich genöthigt, zwei neue Einflüsse einwirken zu lassen. Die Resultate, von denen ich Rechenschaft geben will, sind daher durch die vereinigte Wirkung des gewaschenen und trocknen Chlors, des directen Sonnenlichtes und der Wärme auf den reinen Oxaläther erhalten worden.

Verfahren bei der Bereitung des Chloroxaläthers.

Chemisch reiner Oxaläther wird in eine tubulirte Retorte gebracht, welche durch ihren Hals mit einem Recipienten und durch ihren Tubulus mit einer Röhre in Verbindung steht, welche einen trocknen Chlorstrom in die Masse der Flüssigkeit leitet. Die Retorte wird in ein Wasserbad gebracht und das Ganze dem Sonnenlichte ausgesetzt. Diess ist der Apparat zu der Bereitung des Chloroxaläthers.

Nach einer ein- oder zweistündigen Reaction findet eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure statt, welche während des ganzen Versuches fortdauert. Nach 25—30 Stunden (wenn die Flüssigkeit fast 250 Gr. beträgt) erhält die Masse Sirupsconsistenz, und ungefähr nach 90 Stunden fangen Krystalle sich zu zeigen an und nehmen mit einer solchen Schnelligkeit zu, dass der Chlorstrom dadurch unterbrochen wird. Der noch flüssige Theil wird decantirt, um ihn von Neuem der Wirkung der vereinigten Einflüsse zu unterwerfen, und diese Operation muss so lange wiederholt werden, als es möglich ist, aus der Flüssigkeit etwas abzuscheiden.

Die rohe krystallinische Masse wird zwischen Löschpapier ausgepresst, bis sie aufhört, nach Art eines fetten Körpers Flecke zu machen. Ist dieser Zeitpunct eingetreten, so zer-

rückt man die Substanz, welche durch das Pressen dicht geworden ist. Man bringt sie auf ein Filter von schwedischem apier und wäscht sie so lange mit essigsaurem Methylen, bis ie durchfiltrirte Flüssigkeit wenig oder garnicht mehr sauer ist. Ian bringt den Rückstand schnell unter die Presse und wiederolt das Waschen und Pressen, bis die Substanz keine saure eschaffenheit mehr zeigt. Es bleibt noch eine letzte, sehr langrierige und unangenehme Operation übrig, welche bei grösren Mengen der Substanz ganze Tage einer sehr langweilien Arbeit erfordert.

Das wiederholte Pressen, welches man mit der krystallischen Substanz zwischen mehrmals erneuertem Löschpapier ornimmt, bringt in die Masse eine so grosse Menge von oranischen Fasern, dass, wenn man etwas davon in einer gläernen Röhre schmilzt, man bald sieht, wie sie, ungeachtet ihs blendenden Aussehens, eine Menge fremdartiger Substanzen nthält. Wenn man andrerseits eine etwas grössere Menge daon schmilzt und, in noch stärkerem Verhältnisse, wenn man e ganze Masse schmilzt, so tritt der Anfang einer Zersezmg ein, deren Producte, indem sie in der schnell krystallisinden Masse eingeschlossen bleiben, sie von Neuem sauer, rauiend und übelriechend machen, was nöthigen würde, die lange eihe der Pressungen und des Waschens mit essigsaurem Meylen wieder zu beginnen, wodurch man in einen nie endenen Kreis von Operationen kommen würde.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, wodurch eine Arbeit on mehreren Wochen verloren ginge, muss man sich eines landgriffes bedienen, dem ich kaum den Namen einer chemichen Operation geben kann.

Man bringt auf den Boden einer Platinschale von 5—6 entimeter im Durchmesser 3—4 Decigr. Substanz, welche man der möglichst grössten Entfernung vom Boden in die Runde gt. Die auf diese Weise vorgerichtete Schale wird auf eine etallische Unterlage gestellt und durch eine Spirituslampe eritzt, die man schnell in der Runde herumbewegt. Dadurch rreicht die schnell schmelzende Substanz im flüssigen Zustande en Boden der Schale, während die fremdartigen Substanzen n den Wänden hängen bleiben. Die Substanz zersetzt sich um Theil durch Schmelzen; da aber die Schicht sehr dünn

ist, so entweicht dadurch der grösste Theil der Producte der Zersetzung unter der Gestalt eines dichten und erstickenden Rauches, und man erhält so eine sehr gut krystallisirte, farblose, neutrale, geschmacklose und geruchlose kleine Scheibe. Diess ist Chloroxaläther, den man dadurch noch reiner machen kann, dass man ihn 48 Stunden in Wasser lässt. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mehrere Male nach einander und trocknet ihn schnell im luftleeren Raume.

Charaktere des Chloroxaläthers. Er ist eine farblose, in viereckigen Platten krystallisirte, geschmacklose, völlig neutrale, geruchlose Substanz, welche eine grosse Durchsichtigkeit besitzt, wenn sie frisch bereitet ist, dagegen nach längerer Zeit undurchsichtig wird und eine milchweisse Farbe annimmt. Der Chloroxaläther schmilzt bei +144° C. unter beginnender Zersetzung. Er ist in Wasser unlöslich. Der feuchten Luft eine sehr lange Zeit ausgesetzt, wird er sauer, rauchend und endlich flüssig. Alkohol, Holzgeist, Fuselöl der Kartoffeln, Terpentinöl und Aceton zersetzen ihn sogleich. Schwefeläther, Essigäther und mehrere andere Aetherarten zersetzen ihn nicht so schnell. Essigsaures Methylen zersetzt ihn unter allen Auflösungsmitteln, die ich versucht habe, am langsamsten. Ammoniakflüssigkeit, Ammoniakgas und im Allgemeinen die Alkalien äussern eine zersetzende, aber verschiedene Wirkung, je nach der Natur der daraus entstehenden Producte.

Analyse des Chloroxaläthers. Wenn man den Chloroxaläther analysiren will, so muss die Menge, welche man dem Versuche unterwerfen will, gepulvert und im luftleeren Raume über gebranntem Kalk 24 Stunden gelassen werden. Es ist unerlässlich, die Wägungen mit der grössten Geschwindigkeit vorzunehmen, ohne eine der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln zu vernachlässigen, weil man es mit einer hygroskopischen Substanz zu thun hat. Es ist ganz wesentlich nöthig, den luftleeren Raum in der Verbrennungsröhre bei einer Temperatur von ungefähr +100° C. herzustellen, mag man nun Kupferoxyd oder chromsaures Bleioxyd zum Verbrennen der Substanz anwenden. Man wird die Nothwendigkeit dieser letztern Vorsichtsmaassregel noch besser einsehen, wenn man bedenkt, dass der Chloroxaläther keinen Wasserstoff enthält.

I. 0,3905 Gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,207 Kohlensäure und 0,006 Wasser.

0,5835, durch zuvor gewaschenen und geglühten Aetzkalk zersetzt, gaben 1,674 Chlorsilber.

II. 0,505, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2735 Kohlensäure und 0,003 Wasser.

0,421 gaben 1,212 Chlorsilber.

III. 0,555 Chloroxaläther von einer andern Bereitung gaben 1,597 Chlorsilber.

0,602, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,323 Kohlensäure und 0,004 Wasser.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	14,65	14,97	14,83
Wasserstoff	0,17	0,06	0,07
Chlor	70,70	71,02	70,98.

Wenn man annimmt, dass die analysirte Substanz Oxaläther ist, von dem jedes Atom Wasserstoff durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt wird, und man berechnet seine Zusammensetzung nach der Formel $C_6 Cl_{10} O_4$, so hat man:

Kohlenstoff	14,92 =	6C =	458,622
Chlor	72,06 =	10Cl =	2213,250
Sauerstoff	13,02 =	4O =	400,000
	100,00		3071,872.

Nimmt man an, dass der Oxaläther aus einem Molecüle wasserfreier Oxalsäure und einem Molecüle Schwefeläther besteht, so müsste man schliessen, dass der Schwefeläther, sowohl im freien als im verbundenen Zustande seinen ganzen Wasserstoff verlieren und eine äquivalente Menge Chlor dafür aufnehmen kann.

Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chloroxaläther.

Sobald trocknes Ammoniakgas mit gepulvertem Chloroxaläther zusammengebracht wird, welcher in einer mit einem Recipienten verbundenen kleinen Retorte enthalten ist, so füllt sich der innere Raum des Apparates mit einem weissen Dampfe an. Die Temperatur steigt, eine flockige Schicht setzt sich an die inneren Wände ab und ein übelriechender Rauch entweicht durch die Entwickelungsröhre. Nach Beendigung der ganzen Reaction ist ein grosser Theil des Halses der Retorte mit spie-

gelnden kleinen Platten angefüllt und eine gelbliche krystallinische Kruste hängt an den Wänden des Bauches. Man löst das Ganze in siedendem Wasser auf, welches beim Erkalten eine grosse Menge prismatischer Nadeln absetzt, die man durch mehrmalige Krystallisationen reinigt. Die Flüssigkeit enthält viel Salmiak nebst einer gelben Substanz, die sich nach mehreren Stunden in Gestalt von sehr harten gelben Kügelchen mit sehr glatter Oberfläche und glasigem Bruche absetzt. Die Kügelchen entwickeln beim Zerreiben mit Kalkhydrat kein Ammoniak, sie entwickeln aber davon viel, wenn man sie mit Kali kocht. Uebrigens ist die Menge dieser Kügelchen so unbedeutend, dass ich geneigt bin, sie als ein ganz zufälliges oder secundäres Product zu betrachten.

Die Producte, welche man bei diesem Versuche am reichlichsten erhält, sind Salmiak und prismatische Nadeln, welche nach dem Reinigen sehr weiss, nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether sind. Die Auflösung giebt weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch die löslichen Kalksalze einen Niederschlag. Beim langsamen Abdampfen der weingeistigen Auflösung in einer grossen, mit einem Pappendeckel bedeckten Schale kann man, wenn keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist, einen aus Nadeln und Flittern, die sowohl am Pappendeckel als an den Seitenwänden der Schale hängen, gebildeten krystallinischen Schnee sammeln. In diesem Zustande ist die Substanz äusserst rein; sie besitzt anfangs einen sehr süssen Geschmack, welcher später bitter wird. Sie schmilzt bei +134° C., ehe sie aber in Fluss kommt, ist bereits ein grosser Theil davon sublimirt, und wenn die Substanz sich in einem weiten Recipienten befindet, so gelingt es nicht, sie zu schmelzen, wofern man nicht schnell eine starke Hitze anwendet. In diesem Falle schmilzt sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche zu einer sehr wenig gefärbten krystallinischen Masse gesteht. Ihr Siedepunct ist über +200° C. Wird sie lange mit Kalilauge gekocht, so entwikkelt sie viel Ammoniak, verschwindet endlich und man findet in der Flüssigkeit oxalsaures Kali, Chlorkalium und ein andres Salz, welches durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt wird, welches aber dessenungeachtet Chlor enthält, wie es sich leicht darthun lässt, wenn man es einäschert und mit dem Rück-

stande angemessene Versuche anstellt. Wird sie einige Tage mit Ammoniakflüssigkeit zusammengelassen, so löst sie sich völlig auf, und wenn man die Flüssigkeit im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunsten lässt, so erhält man schöne prismatische Krystalle mit einem Ammoniaksalz als Basis, dessen Natur ich kennen lehren will, nachdem ich von der Zusammensetzung der Substanz, welche dasselbe erzeugte, gesprochen habe.

Analyse der durch die Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chloroxaläther erhaltenen krystallinischen Substanz.

I. 0,477 sublimirte Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,296 Kohlensäure (das Wasser ging verloren);

0,2225 bildeten beim Zersetzen durch Kalk 0,547 Chlorsilber;

0,621 gaben 25 Cubikcent. Stickstoff bei 14° C. und 0,760 Mm. Luftdruck.

II. 0,515 gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,333 Kohlensäure und 0,033 Wasser;

0,336 gaben beim Zersetzen durch gebrannten Kalk 0,830 Chlorsilber.

III. 0,691 gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,415 Kohlensäure und 0,048 Wasser.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,15	16,80	16,60
Wasserstoff		0,71	0,77
Chlor	60,64	60,94	
Stickstoff	4,84.		

In Atomen:

C_4 =	305,748 =	16,86
H_2 =	12,479 =	0,68
Cl_5 =	1106,625 =	61,02
N_1 =	88,518 =	4,88
O_3 =	300,000 =	16,56
	1813,370	100,00.

Die unmittelbar aus der Analyse des Oxamethans erhaltene Formel ist $C_4 H_7 N_1 O_3$.

Die so eben analysirte Substanz unterscheidet sich daher von dem Oxamethan nur durch ein Weniger von 5 At. Wasserstoff und durch ein Mehr von 5 At. Chlor. Die Analogie

zwischen diesen beiden Körpern wird noch auffallender, wenn man bedenkt, dass der eine von ihnen das Product der Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chloroxaläther, während der andere das Product der Einwirkung desselben Gases auf Oxaläther ist.

Wegen dieser Analogien in der Zusammensetzung und Ableitung glaube ich, diesen *Chloroxamethan* nennen zu können, und seine Formel ist:

$$C_{16}H_4Cl_{10}N_2O_6 = C_{12}Cl_{10}O_4, C_4O_2H_4N_2 \text{ u. s. w.}$$

Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf das Chloroxamethan.

Lässt man einige Zeit Oxamethan mit Ammoniakflüssigkeit zusammen, so erhält man nach Dumas Oxamid. Mit dem Chloroxamethan verhält es sich nicht so. Ammoniakflüssigkeit und Chloroxamethan zusammengebracht, erzeugen keine merkliche Reaction, aber das Chloroxamethan verschwindet allmählig, und wenn man, nachdem die Flüssigkeit von dem Ammoniaküberschusse befreit wurde, ein Kalk- oder Silbersalz hineingiesst, so bemerkt man kein Anzeichen der Anwesenheit von Oxalsäure oder von Chlorwasserstoffsäure, was beweist, dass die Umwandlung des Chloroxamethans sehr einfach ist und nichts eine gänzliche Zersetzung seines chemischen Molecüls anzeigt. Wenn man die Flüssigkeit, welche das Product dieser Umwandlung aufgelöst enthält, bis zur Trockne im luftleeren Raume abdampft, so erhält man eine sehr weisse Salzmasse aus prismatischen Krystallen. Es ist leicht einzusehen, dass diess ein Salz mit Ammoniak als Basis ist, denn man braucht nur ein wenig davon mit Kalihydrat zu zerstossen, um eine reichliche Entwickelung von Ammoniakgas zu erhalten. Diese Salzmasse zerfliesst äusserst leicht, und sobald sie sich in feuchter Luft befindet, verliert sie ihre Weisse, wird gelblich und dann wieder farblos, sobald sie wieder in den luftleeren Raum gebracht wird. Ihr Geschmack ist sehr bitter und pikant, sie hat eine schwach saure Reaction, löst sich in Wasser und Alkohol auf und kann schmelzen, ohne sich zu zersetzen. Bringt man sie aber zum Sieden, so zersetzt sie sich, ohne jedoch Ammoniak zu entwickeln; sie giebt dabei einen sehr dichten, nach Essig riechenden Rauch.

nalyse des Productes der Einwirkung der Ammoniakflüssigkeit auf das Chloroxamethan.

Bei der Analyse dieses Salzes darf man keine der Vorchtsmaassregeln verabsäumen, welche die Praxis bei einer sehr erfliessenden Substanz vorschreibt.

I. 0,555 Salz, mit Ammoniak als Basis im luftleeren Raume etrocknet, gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,315 Kohnsäure und 0,0705 Wasser;

0,4445 gaben beim Zersetzen durch gebrannten Kalk 1,036 hlorsilber;

0,773 gaben 30 Cubikcent. Stickstoff bei +21° C. und bei 745 Mm. Luftdruck.

II. 0,538 gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleiyd 0,305 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	15,69	15,67
Wasserstoff	1,14	1,37
Chlor	57,44	
Stickstoff	4,42.	

In Atomen:

C_4	= 305,748	=	15,87
H_4	= 24,958	=	1,29
Cl_5	= 1106,625	=	57,46
N_1	= 88,518	=	4,59
O_4	= 400,000	=	20,79
	1925,849		100,00.

Aber die Formel $C_4 H_4 Cl_5 N_1 O_4$ unterscheidet sich von em Chloroxamethan ($C_4 H_2 Cl_5 N_1 O_3$) nur durch die Elemente nes Atoms Wasser.

Es ist daher offenbar, dass das Chloroxamethan unter dem ngern Einflusse der Ammoniakflüssigkeit sich die Elemente eies Atoms Wasser aneignet, um sich in Ammoniaksalz umzuandeln, dessen Säure (nach der gewöhnlichen Constitution der mmoniaksalze) zur Formel $C_4 Cl_5 O_{3\frac{1}{2}} = C_8 Cl_{10} O_7$ haben muss.

Wenn man nun diese Formel mit der der Säure der oxalweinuren Salze ($C_8 H_{10} O_7$) vergleicht, so kann man nicht umhin, zu hliessen, dass die in unserem Salze enthaltene Säure sich m Chloroxamethan und dem Chloroxaläther so verhält, wie

die Säure der oxalweinsauren Salze zum Oxamethan und zum Oxaläther, und dass folglich das so eben analysirte Salz chloroxalweinsaures Ammoniak $= C_8 H_8 Cl_{10} N_2 O_8 = C_8 Cl_{10} O_7, H_8 N_2 O$ u. s. w. ist.

Da wir jetzt das chloroxalweinsaure Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit bereiten können, so können wir von diesem Salze alle möglichen chloroxalweinsauren Salze erhalten.

Da mir die Bereitung der chloroxalweinsauren Salze von untergeordnetem Interesse zu sein schien, so wendete ich meine ganze Aufmerksamkeit darauf, die Chloroxalweinsäure abzuscheiden; und ich habe die Bereitung dieser Salze um so mehr vernachlässigt, als es mir, nachdem durch die Analyse dargethan worden war, dass das chloroxalsaure Ammoniak allein Wasser enthält, welches ihm wesentlich angehört, und dass es gewissermaassen als ein wasserfreies Salz betrachtet werden kann, unnütz schien, durch die Analyse eines andern Salzes die Sättigungscapacität der Säure aufzusuchen.

Bereitung der Chloroxalweinsäure.

Man bringt in eine Auflösung von chloroxalweinsaurem Ammoniak eine bekannte Menge von kohlensaurem Natron, concentrirt die Flüssigkeit im Sandbade zu $^3/_4$ ihres Volumens und lässt sie im luftleeren Raume vollends eintrocknen. Der Rückstand wird in einer geringen Menge Wasser aufgelöst, worin die zum Neutralisiren erforderliche Schwefelsäure enthalten ist. Die Masse wird von Neuem getrocknet, zuerst im Sandbade, nachher im luftleeren Raume. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher die freie Chloroxalweinsäure ohne eine Spur von schwefelsaurem Natron auflöst. Nachdem man untersucht hat, ob keine Schwefelsäure in der weingeistigen Flüssigkeit vorhanden sei, in welchem Falle man durch ein wenig Barytwasser fällen müsste, so concentrirt man durch Wärme, bis das Volumen auf die Hälfte reducirt ist, und bringt nachher das Ganze in den luftleeren Raum.

Eigenschaften und Analyse der Chloroxalweinsäure.

Sie bildet eine unregelmässige Masse von kleinen Nadel ist farblos, in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Wa ser löslich und bei einer niedrigen Temperatur schmelzbar. B

erührung mit der Zunge erzeugt sie eine sehr brennende Emfindung und einen weissen Fleck. Eine geringe Portion, uf den obern Theil der Hand gelegt, zerfliesst anfangs und rzeugt nach kurzer Zeit einen heftigen Schmerz und einen von inem entzündeten Kreis umgebenen weissen Fleck. Die Chlorxalweinsäure braust mit den kohlensauren Salzen auf und verindet sich mit den Basen unter Bildung von löslichen Salzen. ie ist dergestalt zerfliessend, dass, wenn man sie in einer chale trocknet, die, um sie in eine Flasche zu bringen, erforerliche Zeit hinreicht, dass ein grosser Theil flüssig wird. ire Zusammensetzung ist folgende:

I. 0,281 Chloroxalweinsäure gaben beim Verbrennen mit romsaurem Bleioxyd 0,165 Kohlensäure (bei dieser Analyse urde das Wasser nicht in Rechnung gebracht);

0,223, durch Kalk zersetzt, gaben 0,542 Chlorsilber.

II. 0,365 gaben 0,215 Kohlensäure;

0,188 gaben 0,460 Chlorsilber.

	I.	II.
Kohlenstoff	16,23	16,28
Chlor	60,05	60,35
Wasserstoff, Sauerstoff	23,72	23,37.

Bei Berechnung der Zusammensetzung der Chloroxalweinure nach der Formel $C_8Cl_{10}O_7,H_2O$ hat man:

Kohlenstoff	16,81
Chlor	60,85
Wasserstoff, Sauerstoff	22,34.

Berechnet man nach der Formel $C_8Cl_{10}O_7,2H_2O$, so hat an:

Kohlenstoff	16,30
Chlor	59,02
Wasserstoff, Sauerstoff	24,68.

Nun entspricht aber der bei den beiden Analysen gefunene Kohlenstoff ganz genau dieser letztern Formel, so dass sie it Vertrauen angenommen werden kann, um so mehr, als die urch den Versuch gefundene Menge des Chlors offenbar zu gross t. Es scheint mir daher mehr als wahrscheinlich, dass die dem luftleeren Raume getrocknete Chloroxalweinsäure nur

1 Atom Wasser enthält und dass der Unterschied in den analytischen Resultaten von ein wenig Feuchtigkeit herrührt, von der es nicht gelang, die der Analyse unterworfene Menge zu befreien.

Die freie Chloroxalweinsäure hat daher folgende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{llcl} C_8 & 611,496 & = & 16,81 \\ Cl_{10} & 2213,250 & = & 60,85 \\ H_2 & 12,480 & = & 0,34 \\ O_8 & 800,000 & = & 22,00 \\ \hline & 3637,226 & & 100,00. \end{array}\right\} = C_8Cl_{10}O_7,H_2O$$

Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Chloroxaläther.

Wenn man Ammoniakflüssigkeit auf gepulverten Chloroxaläther giessen wollte, so würde eine so heftige Reaction erfolgen, dass das Ganze verloren ginge. Bringt man aber den Chloroxaläther in kleinen Portionen in die Ammoniakflüssigkeit, so entsteht bei jedem Einbringen ein Brausen, welches an das Eintauchen eines glühenden Körpers in Wasser erinnert. Es fällt eine amorphe weisse Substanz nieder und es entwickelt sich ein wenig weisser Rauch. In der Flüssigkeit kann man leicht die Anwesenheit einer geringen Menge Salmiak und einige Spuren von Oxalsäure darthun, und führt man die Untersuchung noch weiter, so entdeckt man endlich ein chlorhaltiges Salz mit Ammoniak als Basis, das man aber von dem chlorwasserstoffsauren Ammoniak, womit es gemengt ist, abscheiden kann. Aus einigen seiner Charaktere scheint zu erhellen, dass dieses chlorhaltige Salz dieselbe Säure enthält, welche ich bereits bei der Wirkung des Kali's auf das Chloroxamethan erwähnt habe.

Die amorphe weisse Substanz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, völlig unlöslich in absolutem Alkohol und etwas löslich in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten in kleinen krystallinischen Klümpchen niederfällt, die, mit der Loupe betrachtet, nur Anhäufungen von kleinen Nadeln sind. Diese Substanz ist geschmacklos und neutral. Mit Kalkhydrat zerstossen, entwickelt sie kein Ammoniak. Dagegen entwickelt sie dasselbe in beträchtlicher Menge, wenn man sie lange mit Kalilauge kocht, wodurch sie endlich verschwindet. In der alka-

schen Flüssigkeit findet man nur Oxalsäure. An allen diesen harakteren muss man das Oxamid erkennen. Dessenungeachtet ollte ich den in dieser Substanz enthaltenen Kohlenstoff beimmen, um den geringsten Zweifel an der Identität dieser ubstanz mit dem gewöhnlichen Oxamid zu zerstreuen.

0,3325 im luftleeren Raume getrocknete Substanz gaben ,329 Kohlensäure, welche 27,35 Procenten Kohlenstoff entricht. Bekanntlich enthält das Oxamid 27,6 Procent davon.

Wenn man sich an das erinnert, was beim Zusammeningen des Oxaläther mit Ammoniakflüssigkeit vorgeht, so ist an genöthigt zuzugeben, dass unter dem Einflusse dieses gens sich der Oxaläther und Chloroxaläther ganz gleich verlten. Zwar giebt die erste dieser beiden Aetherarten, ausser xamid, Alkohol, während die andere Aetherart complicirte roducte giebt; es ist aber eben so wahr, dass die unmittelbare ersetzung in beiden Fällen dieselbe ist, mit Ausnahme der itergeordneten Reactionen, welche, je nach der Natur der olecüle, die daraus entstehen, später stattfinden können.

Wirkung des Alkohols auf Chloroxaläther.

Die Einwirkung des Alkohols auf Chloroxaläther ist äusrst complicirt, und wenn man alle Phasen derselben bestimen und sie dem Calcül der Theorie unterwerfen wollte, so ürde man sich eine kaum ausführbare Arbeit auferlegen. Daurch, dass die Producte dieser Einwirkung sich auf sieben nd vielleicht auf acht belaufen und dass ihre relative Menge ich nach der Dichtigkeit des Alkohols ändert, so wie nach er Temperatur, bei der die Wirkung erfolgt, und nach der lasse, welche man behandelt, wird man sich überzeugen, ass, wenn ich die Arbeit, alle diese Phänomene zu erklären, ir unmöglich halte, ich mich keiner Uebertreibung schuldig iachte.

Ich will daher bei dem hervorstechendsten Resultate dieser Virkung verweilen und die anderen, die mir weniger wichtig u sein schienen, übergehen.

Bringt man Chloroxaläther mit Alkohol zusammen, so zeigt ich ein sehr geringes Aufbrausen, welches von der Entwickeing des Kohlenoxydes herrührt, dessen Volumen im Vergleich u der angewandten Menge Chloroxaläther sehr gering ist.

Man findet zuweilen zugleich mit dem Kohlenoxyd Spuren von Kohlensäure und fast immer Chlorwasserstoffäther. Ausserdem erhitzt sich die Masse, der Chloroxaläther verschwindet in kurzer Zeit und die Flüssigkeit erhält ein gelbliches Aussehen. Verdünnt man diese Flüssigkeit mit Wasser, so trübt sie sich und setzt ein etwas gefärbtes Oel ab.

Die Flüssigkeit, in der dieses Oel sich gebildet hat, enthält Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure und zwei chlorhaltige Säuren, welche ich von einander nicht abscheiden konnte, von denen aber die eine, wie ich vermuthe, wasserhaltige Chloroxalweinsäure ist.

Als ich diesen Versuch das erste Mal in einem ziemlich grossen Maassstabe angestellt hatte, um alle Producte desselben studiren zu können, beachtete ich unglücklicher Weise nicht genau alle die Umstände, in die ich mich versetzt hatte, so dass ich nur das weiter oben erwähnte Oel in einem hinreichenden Zustande von Reinheit erhalten konnte. Eine mehr oder weniger grosse Menge von Oxaläther (entstanden aus der Wirkung der im Entstehungsmomente befindlichen Oxalsäure auf den Alkohol), der immer dieses Oel begleitet, hinderte mich, von Neuem die Eigenschaften zu entdecken, die es, wie ich das erste Mal gefunden hatte, besass. Glücklicher Weise sind die Reactionen, welche es unter gewissen Umständen erzeugt, so hervorstechend und bestimmt, dass man, ungeachtet der Anwesenheit von ein wenig Oxaläther, seine wirkliche Natur nicht verkennen kann.

Alles, was ich von dieser Substanz sagen will, bezieht sich auf eine Probe, welche ich ganz einfach durch wiederholtes Waschen gereinigt hatte, bis das Wasser kein Zeichen mehr gab, dass es Chlorwasserstoffsäure oder Oxalsäure enthalte. Ich hatte es durch mehrtägiges Aussetzen im luftleeren Raume getrocknet. Diese Substanz, etwas gelblich, besitzt einen Weingeruch, einen ausdauernden süssen Geschmack, der aber einen bittern Nachgeschmack durchdringen lässt. Sie ist vollkommen neutral, wenn sie nicht der feuchten Luft ausgesetzt wurde, kommt gegen + 200° C. in's Sieden, ist aber bei dieser Temperatur schon gefärbt. Ihr specifisches Gewicht, bei + 16,5° C. bestimmt, ist 1,3485. Sie ist unlöslich in Wasser nd in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Das

Wasser, worin es sich befunden hat, ist schwach sauer, ohne jedoch weder Oxalsäure, noch Chlorwasserstoffsäure zu enthalten. Wird sie entweder in der Kälte oder in der Wärme mit einer alkalischen Auflösung zusammengebracht, so verschwindet sie, aber die daraus entstehenden Producte sind offenbar verschieden; denn in dem ersteren Falle findet man in der Auflösung weder Oxalsäure noch Chlorwasserstoffsäure, während man diese beiden Säuren im entgegengesetzten Falle findet. Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniakgas wandelt sie in eine in kaltem Alkohol völlig lösliche krystallinische Masse um.

I. 0,412 Substanz, in dem luftleeren Raume getrocknet, gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,255 Kohlensäure und 0,003 Wasser.

II. 0,505 gaben 0,3085 Kohlensäure und 0,004 Wasser.

III. 0,528 gaben 0,328 Kohlensäure und 0,0035 Wasser.

0,2215, durch Kalk zersetzt, gaben 0,562 Chlorsilber.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,11	16,89	17,17
Chlor			62,59.

Durch Berechnung dieser Resultate nach dem durch Unterschied bestimmten und zur Einheit angenommenen Sauerstoff erhält man die Formel $C_8 \; Cl_{10} \; O_7$, oder

8 Kohlenstoff	= 611,496 =	17,34
10 Chlor	= 2213,250 =	62,79
7 Sauerstoff	= 700,000 =	19,87
	3524,746	100,00.

Diese Formel aber ist genau dieselbe, welche ich der in dem chloroxalweinsauren Ammoniak enthaltenen Säure gegeben habe, oder, wenn man will, sie stellt die freie Chloroxalweinsäure dar, weniger die Elemente eines Atomes Wasser. Denn

$C_8 \; Cl_{10} \; O_7, \; H_8 \; A_2 \; O$ chloroxalweinsaures Ammoniak, $C_8 \; Cl_{10} \; O_7, \; H_2 \; O$ freie Chloroxalsäure,

$C_8 \; Cl_{10} \; O_7$ Oel, erzeugt durch die Wirkung des Alkohols auf Chloroxaläther.

Es scheint daher, dass diese ölige Substanz nur wasserfreie Chloroxalweinsäure ist. Ehe ich aber über die wirkliche Natur dieser Substanz einen Ausspruch thue, will ich das Product einer ihrer ausgezeichnetsten Reactionen untersuchen, d. h.

das krystallinische Product, welches aus der Einwirkung der Ammoniakflüssigkeit oder des Ammoniakgases entsteht.

Um mich kurz zu fassen, will ich blos erwähnen, dass das Product der Wirkung des Ammoniaks auf das eben untersuchte Oel nichts andres als sehr reines Chloroxamethan ist. Ich erinnere hierbei, dass die Eigenschaften des Chloroxamethans so hervorstechend sind, dass sie ohne genauere Untersuchung sogleich erkannt werden. Dessenungeachtet wollte ich meine Meinung durch directe Bestimmung des Chlors bestätigen. Ich gebe hier das Resultat.

0,233 durch Sublimiren erhaltene Substanz gaben 0,571 Chlorsilber = 60,77 Procent Chlor.

Das Chloroxamethan enthält 61,01.

Die gehörig erwiesene Thatsache der Bildung des Chloroxamethans durch die Wirkung der Ammoniakflüssigkeit oder des Ammoniakgases auf unser Oel gestattet mir jetzt, die Frage aufzuwerfen, ob man den von mir angeführten Analysen eine andere Auslegung als die geben kann, nach der es als wasserfreie Chloroxalweinsäure betrachtet wird. Ohne bei den anderen Reactionen zu verweilen, welche alle mit dieser Ansicht übereinstimmen, will ich das angeben, was bei der Einwirkung des Kali's oder Natrons in der Kälte auf das vorher mit dem Namen wasserfreie Chloroxalweinsäure bezeichnete Oel vorgeht. Sobald die wasserfreie Säure in dem Kali verschwunden ist, leitet man in die alkalische Auflösung einen Strom gewaschener Kohlensäure, trocknet im luftleeren Raume und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher das kohlensaure Kali nicht auflöst. Man trocknet auch die weingeistige Flüssigkeit im luftleeren Raume und bestimmt annäherungsweise die Menge des in dem Rückstande enthaltenen Alkali's. Sobald man diese Bestimmung hat, giesst man genug verdünnte Schwefelsäure zu, um das ganze Kali zu sättigen, wiederholt die zur Bereitung der Chloroxalweinsäure angegebenen Operationen und erhält endlich diese Säure mit allen ihren Eigenschaften.

Es ist daher einleuchtend, dass das durch die Reaction des Alkohols auf Chloroxaläther erhaltene ölige Product wasserfreie Chloroxalweinsäure ist.

Eine sehr einfache Gleichung würde die Bildung dieser Substanz mitten im Alkohol erklären. Damit aber diese Glei-

hung zulässlich sei, müsste man von allen anderen, sich zugleich bildenden Producten abstrahiren. Es ist daher besser, die Thatsache anzunehmen, ohne sie erklären zu wollen.

Alles eben Gesagte bezieht sich auf ein Exemplar, welches mir nicht möglich war, bis zu demselben Grade von Reinheit wieder zu erzeugen. Aber drei Thatsachen werden beweisen, dass in allen Fällen das durch die Wirkung des Alkohols auf den Chloroxaläther erzeugte Oel wasserfreie Chloroxalweinsäure ist, die, da sie mit einer grössern oder geringern Menge Oxaläther gemengt ist, nicht gestattet, durch die Analyse die Zusammensetzung derselben zu bestimmen. 1) Wenn man Ammoniak auf dieses Oel bringt, so erhält man viel Chloroxamethan und mehr oder weniger Oxamid, je nachdem das Oel längere oder kürzere Zeit im Wasser geblieben ist. 2) Je mehr Oel im Wasser zurückbleibt, desto reicher an Chlor und desto ärmer an Kohlenstoff wird sie, und im Wasser findet man Oxalsäure. Der Zeitpunct tritt ein, wo man mehr Oxalsäure bemerkt, aber dessenungeachtet erhält man durch Ammoniak Oxamid, was beweist, dass die letzten Portionen Oxaläther zu fest dem Gemenge anhängen, als dass sie sich vom Wasser angreifen liessen, und dieser Umstand macht die Analyse mangelhaft. 3) Endlich, wenn man das Oel durch Alkalien in der Kälte zersetzt, so erhält man oxalsaures und chloroxalweinsaures Kali.

Wirkung der Alkalien auf den Chloroxaläther.

Ein Atom Chloroxaläther, durch eine siedende Kaliauflösung zersetzt, macht 1 Atom Oxalsäure und 6 Atome Chlor frei *). Es muss sich daher ein neuer, aus $C_4Cl_4O_4$ bestehender Körper bilden, indem man annimmt, dass das entzo-

---

*) Ich bestimmte die Oxalsäure, welche sich durch die langsame Zersetzung des an der feuchten Luft ausgesetzten Chloroxaläthers bildet, und ich fand fast dieselbe Menge wie die, welche durch die Wirkung der Alkalien gegeben wird. 0,364 Chloroxaläther liessen nach achtzehnstündiger Aussetzung an der feuchten Luft 0,055 nicht angegriffenen Aether zurück und erzeugten 0,088 schwefelsauren Kalk = 0,045 wasserfreie Oxalsäure = 14,56 Procent. Ich habe bereits am Anfange dieser Abhandlung gesagt, dass sich zugleich Chlorwasserstoffsäure und eine chlorhaltige Säure bildete.

gene Chlor durch eine äquivalente Menge von Sauerstoff ersetzt wurde.

Folgendes sind die Details dieses Versuches:

I. 0,708 Chloroxaläther gaben beim Zersetzen durch Kali 0,198 schwefelsauren Kalk = 0,104 wasserfreie Oxalsäure und 1,230 Chlorsilber = 0,302 Chlor, nämlich:

		Atome.
wasserfreie Oxalsäure	14,68	= 1
Chlor	42,65	= 5,94.

II. 0,801 Chloroxaläther gaben 0,220 schwefelsauren Kalk = 0,115 wasserfreie Oxalsäure und 1,391 Chlorsilber = 0,341 Chlor, oder:

wasserfreie Oxalsäure	14,35	= 1
Chlor	42,57	= 6.

Nach der Theorie würde man haben:

wasserfreie Oxalsäure	14,70
Chlor	43,20.

Es bleibt daher der durch die vorhergehenden Resultate angegebene Körper $C_4Cl_4O_4$ aufzufinden übrig, welcher dieselbe Zusammensetzung wie die Aepfelsäure zeigen würde, deren Wasserstoff durch Chlor ersetzt wäre.

Ich leitete einen Strom Kohlensäure in eine Auflösung von Aetznatron, welche zur Zersetzung einer gewissen Menge Chloroxaläther gedient hatte, und dampfte die Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 100° bis zur Trockne ab. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol digerirt, die weingeistige Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit einer neuen Menge Alkohol behandelt, die wiederum abgedampft wurde. Diese Operationen wurden so lange wiederholt, als noch ein Rückstand erhalten werden konnte, welcher nicht die geringste Spur weder von Oxalsäure, noch Chlorwasserstoffsäure mehr enthielt. Uebrigens war diess nur dadurch möglich, dass die an den Rändern hangende Salzkruste abgenommen wurde. Diese Substanz bildet blätterige, zerfliessende, neutrale und bittere Krystalle. Sie lässt sich weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorcalcium fällen, lässt beim Glühen einen Rückstand von Chlornatrium und gab bei der Analyse Resultate, welche der Zusammensetzung sehr nahe kommen, die man ihr theoretisch beigelegt hat, indem man ein Salz mit Natron als Basis an-

nahm, dessen Säure $C_4Cl_4O_4$ zur Formel hätte. Ich führe diese Analysen nicht an; denn sie sind nicht genug wiederholt, und es ist nichts gethan worden, um sie zu controliren. Uebrigens schien mir die genauere Untersuchung der Wirkung der Alkalien auf den Chloroxaläther nur dann interessant zu sein, wenn man sie mit der Wirkung derselben Agentien auf überchlorhaltigen Aether vergleichen könnte. Ich will daher lieber eine Lücke in dieser Arbeit lassen, die ich hoffentlich in einigen Monaten*) vollenden werde, als Resultate geben, die

*) Von der zweiten Hälfte des Mai's bis zur ersten Hälfte des Juni's beschäftigte ich mich mit der Bereitung des überchlorhaltigen Aethers von Regnault und befolgte daher sorgfältig das von diesem Chemiker angegebene Verfahren. Aber zu meinem grossen Bedauern erhielt ich nur den Chlorkohlenstoff von Faraday. Man darf daraus nicht schliessen, dass der überchlorhaltige Aether nur Anderthalbchlorkohlenstoff ist; denn die Eigenschaften dieses letzteren Körpers entfernen sich so sehr von denen, welche das von Regnault entdeckte und analysirte Product besitzt, dass es unmöglich ist, sie zu verwechseln.

Der Unterschied zwischen Regnault's Resultaten und den meinigen hängt, glaube ich, davon ab, dass derselbe seine Arbeit im Spätherbst und Winter vornahm, deren directes Licht durchaus nicht so intensiv ist als das im vorgerückten Frühjahr, zu welcher Zeit ich meine Versuche angestellt habe.

Ich zweifle daher nicht, dass mir die Bereitung dieses interessanten Körpers gelingen wird, wenn die Beschaffenheit der Atmosphäre es gestattet, und dass ich mir so das Mittel verschaffen werde, die Versuche anzustellen, welche bei dieser Arbeit nothwendig stattfinden müssen.

Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit drei sehr bestimmte Grenzen der Wirkung des Chlors auf den Schwefeläther anzugeben.

1) Am zerstreuten Lichte entzieht das Chlor nur 4 Atome Wasserstoff;

2) am directen, aber schwachen Lichte entzieht es 10 Atome desselben;

3) am starken directen Lichte erstreckt sich die ersetzende Wirkung des Chlors bis auf den Sauerstoff.

Ungeachtet diese drei Grenzen direct durch Versuche bestimmt wurden, so könnte man doch fragen, ob die dritte Grenze die weitere Ausdehnung der zweiten ist, oder ob sie vielmehr ein besonderes und einzig von der eigenthümlichen Natur des Sommerlichtes abhangendes Resultat ist. Es giebt bekanntlich auffallende Beispiele

durch ihre isolirte Stellung nicht zur Bildung eines Schlusses dienen könnten.

Meine Ansicht ist leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass im Allgemeinen alle in dieser Abhandlung untersuchten Wirkungen als Resultate vielmehr Modificationen als Zersetzungen gegeben haben. Nun können und müssen aber alle von dem Chloroxaläther erlittenen Modificationen mit den vom Oxaläther erlittenen analogen Modificationen verglichen werden können. Die Zersetzungen dieser beiden Körper aber könnten nicht mit einander vergleichbar sein, ohne dass man im voraus wüsste, bis zu welchem Puncte die chemische Aehnlichkeit zwischen dem Schwefeläther und dem überchlorhaltigen Aether gehe.

Schlüsse.

Der Wasserstoff des Oxaläthers kann durch eine äquivalente Menge von Chlor völlig ersetzt werden. Der daraus entstehende Chloroxaläther giebt durch Ammoniakflüssigkeit Oxamid und durch Ammoniakgas Chloroxamethan, welcher Körper sich in allen Beziehungen mit dem Oxamethan vergleichen lässt. Das Chloroxamethan wandelt sich durch die Wirkung der Ammoniakflüssigkeit in chloroxalweinsaures Ammoniak um, woraus man durch geeignete Mittel Chloroxalweinsäure erhalten kann, die sich von der Oxalweinsäure dadurch unterscheidet, dass sie statt Wasserstoff Chlor enthält. Diese Säure kann im wasserfreien Zustande dadurch erhalten werden, dass man Alkohol auf Chloroxaläther reagiren lässt, welcher durch die oxydirende Wirkung der Alkalien auch eine eigenthümliche chlorhaltige Säure erzeugen kann.

---

von progressiver Substitution, und einer der constantesten Charaktere dieser Erscheinung der Progression ist das Durcheinandermengen der Producte von verschiedenen Graden. In dem Falle der Umwandlung des Schwefeläthers in Anderthalbchlorkohlenstoff fehlt dieses Vermengen ganz, und man findet nicht die geringste Spur von überchlorhaltigem Aether, so dass man glauben könnte, dass in diesem Falle der Anderthalbchlorkohlenstoff nicht aus der Wirkung des Chlors und des starken Lichtes auf den überchlorhaltigen Aether entsteht, sondern auf den auf eine unbekannte Weise modificirten Schwefeläther. Uebrigens wird man aus Versuchen ersehen, ob der überchlorhaltige Aether sich in Anderthalbchlorkohlenstoff umwandelt.

Eins der ausgezeichnetsten Resultate dieser Versuche ist meiner Meinung nach die Erhaltung der chemischen Eigenschaften des Oxaläthers, nachdem er 10 Atome Wasserstoff verloren und 10 Atome Chlor aufgenommen hat. Zwar kennt man andere Beispiele von einer ähnlichen Erhaltung, im Allgemeinen sind sie von den Reactionen hergenommen, welche durch die Zersetzung der chemischen Molecüle der untersuchten Substanz erzeugt wurden, was nicht so entscheidend sein könnte wie in dem Falle, wo keine Zersetzung, sondern eine einfache Modification stattfand.

Man untersuche die folgende Tabelle, worin der Vergleichung wegen alle Umwandlungen des Oxaläthers und Chloroxaläthers enthalten sind, und man wird sich bald überzeugen, dass eine der Reihen nur die Wiederholung der andern ist.

Ich nahm für den Oxaläther keine rationelle Formel an, denn diess schien mir unnütz. Welche Theorie man auch zur Erklärung der Zusammensetzung des Oxaläthers annimmt, so ist die Aehnlichkeit der zwei Reihen darum nicht weniger auffallend.

Oxaläther und die von ihm abgeleiteten Körper.	Chloroxaläther und die von ihm abgeleiteten Körper.
$C_6H_{10}O_4$ Oxaläther.	$C_6Cl_{10}O_4$ Chloroxaläther.
$C_6H_{10}O_4,C_4O_3$ Oxalweinsäure.	$C_6Cl_{10}O_4,C_4O_3$ Chloroxalweinsäure.
$C_6H_{10}O_4,C_4O_3,H_2O$ wasserhaltige Oxalweinsäure.	$C_6Cl_{10}O_4,C_4O_3,H_2O$ wasserhalt. Chloroxalweinsäure.
$C_6H_{10}O_4,C_4O_3BO$ oxalweinsaure Salze.	$C_6Cl_{10}O_4,C_4O_3BO$. chloroxalweinsaure Salze.
$C_6H_{10}O_4,C_4O_2N_2H_4$ Oxamethan.	$C_6Cl_{10}O_4,C_4O_2N_2H_4$ Chloroxamethan.
$C_2O_2N_2H_4$ Oxamid.	$C_2O_2N_2H_4$ Oxamid.

Vor nicht langer Zeit hätte man nichts dagegen gehabt, wenn nach Betrachtung dieser Tabelle gesagt worden wäre, dass der Chloroxaläther, um mich chemisch auszudrücken, Oxaläther sei, welcher statt Wasserstoff Chlor enthalte. Jetzt ist diess vielleicht nicht der Fall. Aber diese Art, sich auszu-

drücken, ist darum nicht weniger der einfachste und reinste Ausdruck des Versuches.

Aus diesen Untersuchungen geht gleichfalls hervor, dass es gelungen ist, dem verbundenen Schwefeläther allen Wasserstoff zu entziehen, obgleich der Oxaläther Schwefeläther enthält. Es fragt sich, in welcher Beziehung der Schwefeläther und der überchlorhaltige Schwefeläther zu einander stehen, ob eine Analogie zwischen dem freien überchlorhaltigen Schwefeläther und dem verbundenen überchlorhaltigen Schwefeläther besteht. Unvorhergesehene Umstände haben mich genöthigt, die Untersuchung dieser Fragen zu verschieben.

XXXVII.

Bemerkungen über die Zusammensetzung des Leimsüss und der Leimsüsssalpetersäure.

Von

BOUSSINGAULT.

(Compt. rend. T. XI.)

Schon seit 2 Jahren beschäftige ich mich mit dem zukkerhaltigen Stoffe, den Hr. Braconnot erhalten hatte, indem er Schwefelsäure auf Leim einwirken liess. Man erinnert sich, dass die Existenz des Leimsüss von verschiedenen Chemikern in Zweifel gezogen worden war. Indem ich aber den von Hrn. Braconnot gegebenen Vorschriften Folge leistete, erhielt ich gleich anfangs die beiden Substanzen, die er bezeichnet hatte, den Zucker und das Leucin; aber schon nach einigen Versuchen, die ich anstellte, um die Zusammensetzung dieser beiden Körper zu bestimmen, war ich genöthigt, meine Untersuchungen abzubrechen.

Seitdem ist dieser Gegenstand auch von anderen Chemikern berührt worden; die Resultate, zu denen sie gelangten, stimmen über einige Puncte mit denen, die ich erhielt, zusammen, über andere weichen sie bedeutend davon ab. Da ich alles, was von mir abhängt, gethan habe, um meinen Analysen Genauigkeit zu geben, so kann ich nicht umhin, diese Unterschiede zu bezeichnen.

Weitere Arbeiten werden entscheiden, auf welcher Seite é Irrthümer sind.

Leimsüss.

Die Eigenschaften des Leimsüss sind hinreichend bekannt ırch die Arbeit des Hrn. Braconnot. Seine Zusammensezıng, hergeleitet aus Analysen von Producten verschiedenen rsprunges, ist:

	Gef.	Ber.	
Kohlenstoff	33,85	34,00	C_{16}
Wasserstoff	6,44	6,36	H_{36}
Stickstoff	20,00	20,05	N_8
Sauerstoff	39,71	39,59	O_{14}.

Mit Hülfe einiger Vorsichtsmaassregeln, die ich in meinem erichte angegeben habe, verbindet man leicht das Leimsüss it Silberoxyd. Die Verbindung erscheint in Gestalt farbloser rystalle und ist in kaltem Wasser wenig löslich.

	Leimsüss in der Verbindung.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,67	13,66
Wasserstoff	6,12	1,21
Stickstoff	22,26	8,07
Silber	—	63,95
Sauerstoff	33,95	13,11.

Diese Zusammensetzung führt zu der Formel:

$$C_{16} H_{30} N_8 O_{11} + Ag_4 O_4.$$

	Leimsüss in der Verbindung.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,65	13,33
Wasserstoff	5,86	2,08
Stickstoff	22,16	7,87
Silber	—	64,50
Sauerstoff	34,33	12,22.

Mit grösster Leichtigkeit vereinigt sich Leimsüss mit den xyden von Kupfer und Blei.

Beide Verbindungen sind sehr auflöslich in Wasser.

Die Kupferverbindung erhält man als eine krystallinische ırblaue Masse; ihre Analyse bestätigt vollkommen die m Silbersalze gezogene Formel.

Die Bleiverbindung krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, ihre Auflösung wird durch Kohlensäure vollständig zersetzt.

Ich hatte einige Schwierigkeiten zu überwinden, um diese Verbindung in constanten Verhältnissen darzustellen. Die Proportion des Bleioxyds hat verschiedene Male zwischen $63\frac{1}{2}$ und $64\frac{1}{2}$ geschwankt, doch kann man durch ein genügend verlängertes Verfahren ein Salz erhalten, welches 64,9 Oxyd enthält, eine für die angenommene Formel sehr bedeutende Menge.

	Leimsüss.			Verbindung.	
	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C	37,55	37,55	C	13,29	13,68
H	5,90	5,96	H	2,04	2,13
N	22,20	22,16	N	7,78	8,07
O	34,27	34,33	O	11,93	12,54
			$\dot{Pb}$	64,96	63,58.

Leimsüsssalpetersäure.

Diese Säure bereitet man, indem man das Leimsüss in schwacher Salpetersäure löst; man erwärmt gelinde und durch das Abkühlen krystallisirt die Lösung; man bemerkt gar keine Reaction, und es ist in der That eine blosse Lösung des Zukkers in der Säure.

Die Leimsüsssalpetersäure hat einen sehr sauren, aber zu gleicher Zeit leicht angesüssten Geschmack.

Ich habe die Säure in drei Zuständen analysirt: krystallisirt, getrocknet bis 110° und in den Salzen.

Getrocknet bis 110° enthält die Leimsüsssalpetersäure:

	Gef.		Ber.
C	18,1	C_{16}	18,2
H	4,2	H_{42}	4,0
N	21,2	N_{16}	21,5
O	56,5	O_{37}	56,3.

Das leimsüsssalpetersaure Silberoxyd krystallisirt sehr leicht. Verschiedene Zufälle, die mir begegneten, indem ich die leimsüsssalpetersauren Blei- und Kupfersalze erwärmte, liessen mich einige Vorsichtsmaassregeln für die Zersetzung dieses Salzes treffen. Ich erkannte bald zu meinem grossen Erstaunen, dass diese Maassregeln völlig unnütz sind; diess Silbersalz brennt, ohne zu detoniren. Die Zusammensetzung ist:

	Säure.	Salz.
Kohlenstoff	19,61	10,08
Wasserstoff	3,63	1,86
Stickstoff	23,01	11,83
Sauerstoff	53,75	27,36
Silber	—	48,60.

Das Atomgewicht, welches aus dieser Zusammensetzung ervorgeht, wenn man 1 At. Basis in dem Salze annimmt, beägt 1535,2; aber die Atomquotienten zeigen deutlich, dass ie Leimsüsssalpetersäure polybasisch ist. In der That, diese uotienten sind:

C 8,0 H $8^3/_4$ N 4,0 O $8^1/_4$ u. s. w.

Das Silbersalz wird also:

$$C_{16}H_{34}N_{16}O_{33} + Ag_4O_4.$$

So verliert also das bis 110° getrocknete Salz 4 At. Waser, die durch 4 At. Silberoxyd sich ersetzt sehen. Die Anayse von leimsüsssalpetersaurem Kali führte genau zu demelben Resultate.

Es reicht hin, dass man einen Blick auf die in meinem ericht enthaltenen Formeln werfe, um sich zu überzeugen, ass in der Leimsüsssalpetersäure die Salpetersäure sich unerändert vorfindet. Die leimsüsssalpetersauren Salze können argestellt werden, als gingen sie hervor aus der Verbindung er Salpetersäure mit dem entsprechenden Leimsüsssalze, oder ichtiger noch als die Verbindung des Leimsüss mit einem saletersauren Salze. Man kann wirklich auch die leimsüsssaletersauren Verbindungen darstellen, wenn man die leimsüssen alze mit Salpetersäure behandelt.

eimsüss, unverbunden	$C_{16}H_{36}N_8O_{14}$
eimsüss in Salzen	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}$
ilberverbindung	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+Ag_4O_4$
upferverbindung	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+Cu_4O_4$
leiverbindung	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+Pb_4O_4$
rystallis. Leimsüsssalpeters.	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+N_8O_{20}+H_{18}O_9$
iese Säure getrocknet bei 110°	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+N_8O_{20}+H_6O_3$
ie Säure in den Salzen	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+N_8O_{20}+H_4O_2$
ilbersalz der Säure	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+N_8O_{20}+Ag_4O_4+H_4O_2$
alisalz derselben	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}+N_8O_{20}+K_4O_4+H_4O_2$ *).

*) Vgl. Mulder d. Journ. B. XVI. S. 290. D. Red.

XXXVIII.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des menschlichen Gehirns.

Von

E. FRÉMY.

(*Compt. rend. T. XI. p. 763.*)

Der Umfang meiner Untersuchungen hat mich gezwungen, meine Arbeit in zwei Theile zu sondern. In dem ersten gebe ich die Zusammensetzung und Natur der verschiedenen fetten Stoffe, die man aus dem Gehirn gewinnen kann, und die Verfahrungsarten, deren ich mich bediente, sie zu reinigen. Da dieser erste Theil eine Grundlage ist, auf welche ich mich stützen werde, um die Zusammensetzung des Gehirns bei den Thieren festzustellen, oder um die Veränderungen zu erkennen, denen es in Krankheiten ausgesetzt ist, so habe ich gewünscht, denselben zuerst dem Urtheile der Academie vorzulegen. Ich beginne meinen Bericht damit, die Arbeiten anzuführen, die über das Gehirn veröffentlicht worden sind, und indem ich so zu der Prüfung der Abhandlung komme, welche Hr. Couërbe über diesen Gegenstand herausgegeben hat, versuche ich die Unreinheit der Körper darzuthun, die dieser Chemiker als unmittelbare Producte betrachtet hat.

Nach dieser Prüfung, in der ich übrigens anerkenne, dass man dem Hrn. Couërbe die wichtige Entdeckung des Cholesterins im Gehirn verdankt, gehe ich zu der Erklärung der verschiedenen Verfahrungsweisen über, die ich anwandte, um die fetten Körper aus dem Gehirn zu ziehen, sie zu reinigen und ihre Proportionen zu bestimmen. Aus meinen Analysen geht hervor, dass das menschliche Gehirn aus einer bedeutenden Menge Wasser und einem Körper besteht, der in Aether unlöslich ist und den ich mit dem Namen „*albuminöser Stoff*" bezeichne. Der in Aether lösliche Antheil besteht hauptsächlich aus drei Körpern:

1) aus dem weissen, von Vauquelin entdeckten Stoffe, an welchem ich entschieden saure Eigenschaften entdeckte und den ich Hirnsäure (*acide cérébrique*) genannt habe;

2) aus einer fetten Flüssigkeit, die die Zusammensetzung

und alle Eigenschaften des Oleïns aus Menschenfett hat, welches Chevreul untersuchte;

3) aus Cholesterin.

Ausserdem findet man im Gehirn sehr unbedeutende und sehr veränderliche Mengen von Oleïn- und Margarinsäure, von hirnsaurem Natron und albuminöser Masse.

Um zu diesem Resultate zu gelangen, habe ich verschiedene Arten der Analyse angewandt, wie ich sie in meinem Bericht mittheile; hier werde ich diejenige mittheilen, die mir am einfachsten scheint. — Ich fange damit an, das Gehirn in kleine Stücke zu schneiden, lasse es verschiedene Male in Alkohol kochen und einige Tage in der Flüssigkeit stehen.

Dieses Verfahren hat zum Zweck, das Wasser, welches im Gehirn enthalten ist, zu entfernen und die albuminöse Masse coaguliren zu machen. Das Gehirn hat alsdann seine Elasticität verloren und kann unter die Presse gebracht werden; die alkoholischen Flüssigkeiten enthalten nur Spuren von Hirnsäure, die man durch Filtration gewinnt. Darnach zieht man das Gehirn mit kochendem Aether aus; die ätherischen Flüssigkeiten werden sämmtlich verdampft; der Rückstand der Verdampfung wird mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, der das Oleïn, die Hirnsäure, das Cholesterin und Oleïn- wie Margarinsäure auflöst; die albuminöse Masse und das hirnsaure Natron lösen sich nicht. Durch Abkühlen der Flüssigkeit sezzen sich Cholesterin und Hirnsäure ab; diese beiden Stoffe trennt man durch kalten Aether, der das Cholesterin vortrefflich auflöst und die Hirnsäure zurücklässt. Der kalte Alkohol hält das Oleïn, die Oleïn- und Margarinsäure aufgelöst; man verdampft diesen Alkohol, indem man ihn mit Ammoniak ein wenig alkalisch macht; dann tritt ein Moment der Verdampfung ein, wo das Oleïn niederfällt, das oleïn- und margarinsaure Ammoniak aber aufgelöst bleiben.

Was den in Alkohol unlöslichen Theil betrifft, der aus Albumin und hirnsaurem Natron besteht, so lässt man ihn in Alkohol kochen, der ein wenig Chlorwasserstoffsäure enthält, welche das hirnsaure Natron zersetzt; die dadurch frei gewordene Hirnsäure löst sich sehr leicht in Alkohol. Dann bleibt eine gefärbte Materie von albuminöser Natur zurück, welche Schwefel und niemals Phosphor enthält.

Nachdem ich so die Zusammensetzung der fetten Bestandtheile des Gehirnes festgestellt hatte, stellte ich nach dem Verfahren des Hrn. Couërbe die Stoffe dar, welche er als reine Substanzen betrachtet, und bestrebte mich, ihre Unreinheit durch directe Versuche darzuthun. Auf diese Weise erkannte ich, dass der Körper, den er *éléencéphol* nannte, nichts andres ist als ein Gemenge von Oleïn und hirnsaurem Natron; ich beweise diess sogleich, indem ich den Körper mit einer alkoholischen Auflösung von Kali behandle, die das Oleïn verseift, in Oleïnsäure verwandelt und hirnsaures Alkali niederfallen lässt. Ich habe selbst bei dieser Gelegenheit noch einen Versuch gemacht, der, wie mich dünkt, entscheidend ist. Ich verschaffte mir eine Probe des von Hrn. Couërbe selbst bereiteten *éléencéphol*, welche ich der Güte des Hrn. Guérin verdanke; ich behandelte sie mit absolutem Alkohol, der das Oleïn auflöste und eine leimige Masse niederschlug, die nichts andres war, als hirnsaures Natron. — Auf eine ähnliche Weise kam ich dahin, dass das *céphalote* des Hrn. Couërbe aus einem Gemenge von Oleïn, hirnsaurem Natron und Spuren von Eiweiss bestand. Endlich in Betreff seines *stéaroconote* habe ich mich überzeugt, dass es aus einem Gemenge von Eiweiss und hirnsaurem Natron bestand, indem ich diese Masse mit einem durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Alkohol kochen liess, welcher die Hirnsäure aufnimmt und das Eiweiss zurücklässt. Indem ich Gehirne in verschiedenen Zuständen und von verschiedenem Alter analysirte, ersah ich, dass die Quantität von freier Fettsäure, welche das Gehirn enthält, veränderlich war, und dass sie öfters sogar zunahm, wenn man die fetten Körper eine Zeit lang in verschlossenen Flaschen stehen liess. Ich habe die Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung in den Beobachtungen gefunden, welche Hr. Chevreul über das Leichenfett gemacht hat, und in der Abhandlung, welche die Herren Pelouze und S. Boudet über die freiwillige Verseifung des Palmöles veröffentlicht haben.

Ich habe gesehen, dass es die albuminöse Masse war, welche die Eigenschaft hatte, mit der Zeit das Oleïn in Oleïnsäure umzuwandeln.

Endlich wollte ich noch finden, welcher Theil des Gehirnes am meisten fettige Materie enthielte, und die Analyse hat mir gezeigt, dass alle fetten Körper sich in der weissen

asse des Gehirnes finden und dass die graue Masse nur Spu-
n davon enthält. Wenn man der weissen Masse durch Ae-
er die fetten Körper, die sie enthält, entzogen hat, so er-
lt man eine Masse, die in allen Stücken der grauen Materie
nlich ist. Wenn man also vom chemischen Standpuncte aus
: Anatomie des Gehirnes darstellen wollte, so würde man sa-
n, dass der Theil, der gewissermaassen das Fachwerk des
hirnes bildet, ursprünglich grau ist, und dass es die fette
aterie ist, welche durch Eindringen und Vertheilen im Innern
r grauen Materie die weissen Bänder bildet, welche den weis-
n Theil des Gehirnes ausmachen.

Meine Absicht ist übrigens nicht, die physiologische Frage
berühren, aber Hr. Magendie, der mir auch die zu mei-
r Arbeit nothwendigen anatomischen Materialien lieferte,
t mir versprochen, sich mit den Fragen zu beschäftigen,
elche vom physiologischen Gesichtspuncte aus Interesse dar-
ten könnten, sobald meine chemischen Belege vollständig
iren.

XXXIX.

eber die Zusammensetzung der Wolle, die 'heorie ihrer Entfettung und einige von ih-er nähern Zusammensetzung abhängende igenschaften, welche auf die industrielle Benutzung derselben Einfluss haben.

Von

CHEVREUL.

(*Revue scient. et industr.* T. 2.)

Obgleich die Wolle einen wichtigen Gegenstand der In-
ustrie ausmacht, so ist sie doch in Bezug auf diejenigen ih-
er Eigenschaften, welche auf das Gelingen der Operationen
er Färberei Einfluss haben, nur wenig untersucht worden.
Vegen Mangel solcher Untersuchungen ist man nicht im Stande
ewesen, die Nachtheile vorherzusehen, die durch die Gegen-
vart gewisser Körper bedingt sind, die zufällig oder absicht-
ch mit ihr gemischt vorkommen. Wegen Mangel solcher Un-
ersuchungen kann man sich ferner keine genaue Rechenschaft

geben und noch weniger den Grund der Ungleichheiten erkennen, die sich bei gleicher Behandlung des Färbers in der gesponnenen oder gewebten Wolle zeigen.

Bei diesem Stande der Sachen und nach dem Plane der Untersuchung, den ich in meiner ersten Abhandlung (*v. Nouv. Mémoire de l'Académie des Sciences, T. XV. p. 383*) angegeben hatte, musste ich mein Augenmerk besonders auf eine detaillirte Untersuchung der Wolle richten; denn ohne Zweifel ist ihre nähere Zusammensetzung complicirter, als die irgend eines andern Stoffes. Es muss daher nothwendig der Einfluss bestimmt werden, den ihre näheren Bestandtheile bei einem gegebenen Falle haben können. Und dieser näheren Bestandtheile giebt es nach einer Arbeit, die ich im Jahre 1838 in der Academie vorzulesen die Ehre hatte, in der mit destillirtem Wasser möglichst entfetteten wenigstens drei, nämlich:

1) eine fettige, bei gewöhnlicher Temperatur feste und bei 60° vollkommen flüssige Substanz;

2) eine fettige, bei 15° flüssige;

3) eine faserige Substanz, die wesentlich die sogenannte Wolle ausmacht.

Ich habe angegeben, dass die Wolle wenigstens 3 Hauptbestandtheile habe, weil die faserige Substanz im Verlaufe meiner Beobachtungen Schwefel oder Schwefelwasserstoff abgab, ohne ihre wesentlichen und charakteristischen Eigenschaften zu verlieren. Und seitdem ist es mir wahrscheinlich geworden, dass der Schwefel als Bestandtheil in die Zusammensetzung eines von der eigentlich sogenannten faserigen Substanz verschiedenen Körpers eingehe. Diese Meinung und die für technische und physiologische Chemie sich daraus ergebenden Folgerungen zu begründen, ist ein Hauptzweck dieser Abhandlung. Ehe ich aber auf diesen Gegenstand eingehe, muss ich einige chemische Eigenschaften der Wolle in dem Zustande, in dem sie verwendet wird, auseinandersetzen.

I. Einige Eigenschaften der entfetteten Wolle.

1000 Th. gut entfetteter und mechanisch zertheilter und aufgelockerter Wolle geben 5 bis 3 p.C. Asche, die im Allgemeinen aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia, schwefelsau-

m Kalk, Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und einige Male aus anganoxyd bestand.

Die mit Salzsäure behandelte Wolle gab 0,002 bis 0,001 sche. Die 2 Stunden lang einer Temperatur von 150° aussetzte Wolle nahm eine gelbe Farbe an, die mehr Intensität hielt, wenn die Temperatur bis 170° erhöht wurde.

Wolle, durch 2 Stunden lange Erwärmung bei 100° geocknet, entwickelt weder Ammoniak noch eine schwefelhal;e Substanz; bei 130° giebt sie Ammoniak und bei 146 bis 0° entwickelt sie eine schwefelhaltige Substanz, ohne merkre Entwickelung eines in Wasser unlöslichen Gases.

Das Wasser begünstigt die Entwickelung des schwefligen impfes, denn es reicht hin, die Wolle mit Wasser zu kochen, den Schwefel an dem sich entwickelnden Dampfe zu ernnen. Schwefelsäure und hauptsächlich alaunhaltiges Wasr wirkt weniger als destillirtes Wasser.

Nach dieser Neigung der Wolle, Schwefel abzugeben, ist nicht zu verwundern, dass sie sich vornehmlich in der Wär durch Berührung mit mehreren metallischen Körpern, z. B. sigsaurem Blei und Zinnchlorür, schwärzt.

Hieran reihen sich einige besondere Beobachtungen, die h auf den Einfluss einer längern, 4 Jahre dauernden Berühng gewisser Körper mit der Wolle beziehen.

a) 1 Th. Wolle, in 40 Th. Wasser getaucht, das 0,4 wasrhaltiges einfach kohlensaures Natron und 0,4 Blattzinn, das rischen ihren Fasern zerstreut war, enthält, veranlasst eine Entickelung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak und die Bildung n Einfach-Schwefelzinn. Die Wolle ist in ihrer Festigkeit nz verändert. Auf Kosten ihrer Elemente bildet sich eine hr merkliche Quantität einer flüchtigen riechenden Säure, von r ich weiter unten sprechen werde.

b) 1 Th. Wolle, unter den nämlichen Umständen (wie sub a), sgenommen, dass das Zinn durch Blei ersetzt wurde, färbte h mehr, veränderte sich aber wenig in seiner Festigkeit; ch erzeugte sich weniger von der flüchtigen riechenden Säure.

c) 1 Th. Wolle, unter den nämlichen Umständen (wie sub , ausgenommen, dass das Blei durch gelbes Bleioxyd ersetzt irde, färbte und veränderte sich mehr.

Hieraus sieht man, 1) dass die Berührung des Zinns mit

Wolle in sehr wenig alkalischem Wasser eine stärkere Veränderung als metallisches Blei, und

2) die Berührung des Bleioxyds mit alkalischem Wasser eine stärkere Veränderung als die Berührung des metallischen Bleies mit alkalischem Wasser hervorbringt.

Ich füge hinzu, dass, wenn man 1 Th. Wolle in 40 Theilen Wasser mit 0,4 Bleioxyd ohne Alkali aufbewahrt, die Wolle sich, wenn auch nicht stärker als mit Bleioxyd und alkalischem Wasser, doch mindestens gleichmässiger färbt. Dabei ist aber zu bemerken, dass die Festigkeit der Wolle sich kaum verändert, während sie, wenn kein Bleioxyd mit dem destillirten Wasser gemengt ist, viel von ihrer Festigkeit verloren haben würde. — Eine andere merkwürdige Thatsache ist es, dass Wolle, 4 Jahre lang in destillirtem Wasser sich selbst überlassen, zu Ende dieser Zeit nichts zeigte, was auf eine Trennung ihres Schwefels hingedeutet hätte, mit Ausnahme eines sehr geringen Knoblauchgeruches. Aber ein in die Atmosphäre der Flasche, welche diesen Geruch entwickelte, getauchtes Bleipapier behielt seine Weisse. Wie dem auch sei, die Wolle hatte an Festigkeit verloren, weniger jedoch als der Theil, der mit Zinn und einfach-kohlensaurem Natron in Berührung gewesen war. Zugleich hatte sich Kohlensäure und Ammoniak gebildet.

Die conservirende Wirkung des Bleioxyds auf die Wolle ist der ganz analog, die ich an der Magnesia gefunden, das Schweinefett vor dem Ranzigwerden zu schützen.

Endlich ist die veränderte Wirkung des Zinns in alkalischem Wasser zu erklären.

Bei Behandlung der Wolle mit Salpetersäure und Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln, um mittelst Chlorbaryum die Menge der durch den Schwefel der Wolle erzeugten Schwefelsäure genau zu bestimmen, fand ich, dass 100 Th. dieser Substanz in dem Zustande, in dem sie verarbeitet wird, 1,78 Schwefel enthalten.

II. Ueber die fettige Substanz der Wolle und die Theorie ihrer Entfettung.

Ich will jetzt das Resultat der Versuche angeben, die ich anstellte, um eine Erklärung der Entfettung der Wolle zu fin-

den. Diese Operation, wenn sie im Grossen angestellt wird, besteht hauptsächlich darin, dass man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 60—75° die Wolle im Schweisse (*suint*) und alle im Handel vorkommende Wollsorten mit Wasser behandelt, das mittelst ammoniakalischen Urins oder einfach-kohlensaurem Natron oder Seife, zu der man oft Kalkthon setzt, alkalisch gemacht worden ist. Nach 10 oder höchstens 15 Minuten wird die Wolle stark in Körben oder durchlöcherten kupfernen Gefässen, die in fliessendes Wasser getaucht sind, gewaschen.

Ich behandelte 1 Kilogr. Merinowolle im Schweiss mit kaltem destillirtem Wasser, bis sie nichts mehr an diese Flüssigkeit abgab. Das bei dem ersten Versuche erhaltene Wasser war gefärbt, weil es den eigentlich sogenannten Schweiss enthielt, und trübe, weil es den grössten Theil der erdigen Substanz, welche die Wolle immer im Schweisse enthält, aufgenommen hatte.

Die Untersuchung des Schweisses, eben so wie die vergleichende Untersuchung der weiter oben beschriebenen flüchtigen Säure mit einer durch Fäulniss stickstoffhaltiger Stoffe erzeugten flüchtigen Säure, wird der Gegenstand einer besondern Abhandlung sein, der 9ten der 3ten Reihe meiner Untersuchungen. Es ist bekannt, dass Vauquelin den Schweiss als eine Kaliseife betrachtet.

Die dem Waschen mit destillirtem Wasser so lange unterworfene Wolle, bis dasselbe in der Kälte nichts mehr aufnahm, hatte eine graurothe Farbe; sie befeuchtete sich sehr schwer und war beim Anfassen deutlich fett. Presste man sie zwischen doppeltem Fliesspapier mit einem heissen Eisen, so entstanden starke Flecke, die an der Luft nicht verschwanden, weil sie durch eine fette, nicht zu verdunstende Masse hervorgebracht waren.

Die fette Substanz, die ich von der Wolle mittelst kochenden Alkohols abschied, bestand aus zwei näheren Bestandtheilen, die wegen ihrer verschiedenen Flüssigkeit dem Stearin und Oleïn entsprechen. Ich bezeichne sie mit den Namen *Stéarérine* (den Talg der Wolle) und *Elaïérine* (das Oel der Seife); aber sie unterscheiden sich durchaus vom Stearin und Oleïn durch mehrere ihrer Eigenschaften und vorzüglich dadurch, dass sie durch Alkalien nicht verseift werden können.

Das *Stéarérine* schmilzt bei 60°, während das *Elaïérine* noch bei 15° flüssig ist. Beide verhalten sich neutral gegen Reactionspapiere.

1000 Th. Alkohol (spec. Gew. 0,805) lösten bei 15° nur 1 Th. *Stéarérine* und 7 Th. *Elaïérine*. Auf diese verschiedene Löslichkeit gründet sich hauptsächlich das Verfahren, wodurch die Trennung dieser beiden Hauptbestandtheile von einander bewirkt wird.

1 Th. *Stéarérine* und 100 Th. Wasser zusammen erhitzt, bewirken keine Emulsion, sondern erst nach dem Erkalten. 1 Th. *Elaïérine* und 100 Th. Wasser aber bewirken sie.

1 Th. *Stéarérine* und 2 Th. Kalihydrat, in Wasser gelöst und auf 97—99° 60 Stunden lang erwärmt, geben eine Emulsion, aber sie verseifen sich nicht.

Destillirt man *Stéarérine* und *Elaïérine* mit Kalihydrat, so erhält man weder Ammoniak noch Schwefel. Sie scheinen also frei von Stickstoff und Schwefel zu sein und nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und wahrscheinlich Sauerstoff zu bestehen, deren Verhältnisszahlen ich später angeben werde.

Bei Bestimmung der Menge von fettiger Substanz, welche die mit destillirtem Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Wolle enthält, erstaunt man, zu finden, dass sich dieselbe auf 20,8 p.C. beläuft und die Wolle immer noch davon zurückhält. Dieses Resultat ergab sich mit 2 Proben Merinowolle, die eine von einem Lamme, die andre von einem Schafe. Ich bin jedoch weit entfernt, zu behaupten, dass die Wolle der verschiedenen Racen dasselbe Verhältniss der fettigen Substanz haben müsse, weil meine Versuche sich nur mit der Merinowolle beschäftigten.

Was die Wolle, die der Entfettung und dem Waschen im Grossen unterworfen worden war, anbelangt, so findet man, dass Alkohol kaum 0,03 der fettigen Substanz auszieht, woraus es sich ergiebt, dass man ungefähr 17 p.C. bei der Behandlung verliert, der man sie vor dem Spinnen und Färben unterwirft.

Die Theorie dieser Operation ist nie genau erörtert worden, ich werde sie nach meiner Ansicht aufstellen. Hierbei stütze ich mich auf die vorhergehende Beobachtung und auf

die Versuche, die ich angestellt habe, um die daraus gezogenen Folgerungen zu controliren.

Behandelt man die Wolle nur mit reinem kaltem Wasser, wie ich es that, so trennt man den löslichen Schweiss davon. Was die fettige Substanz anbelangt, so bleibt diese fest mit der Wolle verbunden und hält die erdigen und feinsten Sandtheilchen, welche die Vliesse immer enthalten, zurück. Diese erdigen, mehr oder weniger gefärbten Theile würden die der vollkommen entfetteten und gewaschenen Wolle eigenthümliche Weisse beeinträchtigen.

Im Grossen sättigt man das Wasser eines Kessels mit löslichem Schweiss, der das Wasser alkalisch und gleichsam seifig macht, obgleich man diese Materie der Seife nie ganz gleich machen kann, vermehrt die alkalische Beschaffenheit des Wassers durch ammoniakalischen Urin, kohlensaures Kali oder Seife und verstärkt zuletzt die Wirkung des alkalischen Wassers, indem man es im Allgemeinen einer Temperatur von 60° aussetzt. Die fettige Substanz giebt mit heissem alkalischem Wasser keine Auflösung, weil sie sich nicht verseifen lässt, sondern nur eine Emulsion. Diese Emulsion trennt sich von der Wolle, weil sie beständig ist und ihre Beständigkeit noch dadurch vermehrt werden kann, dass man zum Bade eine gewisse Menge erdiger Milch hinzusetzt, in der die fettige ammoniakalische Masse sich zertheilt. Durch stetes Schütteln der Wolle in Körben, Kästen und Trommeln, worin das Wasser sich beständig erneuert, trennt man alle fremden Körper, die mechanisch fortgerissen werden können, und giesst den löslichen Theil der Flüssigkeit aus dem Kessel, in dem sie befeuchtet wurde.

Will man den Einfluss der alkalischen Beschaffenheit des Wassers und seiner Temperatur gehörig würdigen und sich davon überzeugen, wie nöthig es sei, den grössten Theil der fettigen Substanzen der Wolle zu trennen, um sie so weiss als möglich zu erhalten, so muss man folgende Beobachtungen in Betrachtung ziehen.

1) Das Wasser, welches einfach-kohlensaures Kali enthält, bildet in der Kälte eine Emulsion mit der in destillirtem Wasser gewaschenen Wolle, während reines Wasser sie nicht bildet. Die erste von der Wolle getrennte Flüssigkeit setzt eine erdige Substanz ab, die an den Alkohol viel *Stéarérine* und

Elaïérine abtritt. Die trübe, von dem Niederschlage getrennte und bis zur Trockne verdunstete Flüssigkeit tritt noch mehr davon an dasselbe Lösungsmittel ab;

2) Wasser, welches mit in kaltem destillirtem Wasser gewaschener Wolle bei 75° digerirt wird, wird emulsiv, weil in der That ein sehr geringer Theil der fettigen Substanz sich im Wasser vertheilt;

3) wenn man in kaltem destillirtem Wasser gewaschene Wolle einäschert, so findet man, dass sie 0,046 erdigen Stoff enthält, während, wenn man ein Stück der nämlichen Wolle, nachdem es mit Alkohol behandelt und weiss geworden ist, einäschert, kaum 0,009 Asche zurückbleibt. Endlich liegt der Beweis des mechanischen Einflusses, den die fettige Substanz auf die Farbe der Wolle ausübt, darin, dass, wenn man einige Grammen einfach mit kaltem destillirtem Wasser gewaschener Wolle mit kochendem Alkohol in einem kleinen Glaskolben behandelt, indem der Alkohol die fettige Substanz löst, die Wolle weiss wird und der thonerde-eisenhaltige Stoff, der die Weisse verdirbt, zu Boden fällt. Die folgende Tabelle zeigt die gegenseitigen Verhältnisse der Stoffe, die ich aus einem Merinovliesse gewann. Das Gewicht derselben wurde nach Austrocknung der Substanzen bei 100° bestimmt.

Erdige Substanz, die sich aus dem destillirten Wasser, worin man die Wolle gewaschen hat, absetzt		26,06
durch kaltes destillirtes Wasser gelöster Schweiss		32,74
mit kaltem destillirtem Wasser gewaschene Wolle	aus *Stéarérine* und *Elaïérine* bestehende fettige Substanz	8,57
	erdige, der Wolle vermöge der fettigen Substanz anhängende Substanz	1,40
	durch Alkohol entfettete Wolle	31,23
		100,00.

III. *Von der entfetteten Wolle.*

Die entfettete Wolle, unter dem Mikroskope betrachtet und mit fetthaltiger Wolle von demselben Ursprunge verglichen, unterscheidet sich sehr von ihr. Sie zeigt cylindrische Fasern, deren Ränder nicht rein, sondern mit kleinen krümlichen Massen besetzt sind, während die andre cylindrische Fasern mit queren Streifen zeigt, deren Ränder sehr rein sind.

Entfettete, 6 Stunden lang einer Wärme von 160° ausgesetzte Wolle im Vergleich mit fetthaltiger, nimmt eine lichte gelbe Farbe an, während die andre Probe braun wird.

Die gesponnene Wolle, die dem Alkohol 2,4 und 2,8 p.C. fettige Substanzen abgegeben hat, demselben Versuche unterworfen, hatte sich, im Vergleich mit der Wolle, die nicht mit Alkohol behandelt worden war, weniger gefärbt als letztere. Aber obgleich meine Versuche die Rolle erkennen lassen, welche die fettige Substanz bei der Färbung der Wolle spielt, so berechtigen sie mich doch nicht, dieser einzigen Ursache die angegebene Erscheinung allein zuzuschreiben.

Weil die fettige Substanz keinen Schwefel enthält, so ist es klar, dass die mit Alkohol behandelte Wolle eben so gut wie die nicht mit Alkohol behandelte alle Erscheinungen der Färbung zeigen muss, welche durch die Metalle entstehen, die auf Schwefel wirken und gefärbte Schwefelmetalle erzeugen.

Mit Alkohol behandelte Wolle giebt, wenn man sie mit Salpetersäure behandelt, mehr Schwefelsäure als gewöhnliche Wolle. Die erste gab 2,22 und die zweite 1,78. Dennoch muss ich bemerken, dass die Resultate nicht ganz vergleichbar sind, da die Wolle nicht desselben Ursprunges war.

IV. Trennung des Schwefels von der Wolle.

Der Umstand, dass die Wolle von ihrem Schwefel verlieren kann, ohne ihre Structur merklich zu ändern, und der analoge, dass sie Schwefel an Metalle, z. B. Blei, abtreten kann, veranlasste mich, zu sehen, ob es nicht möglich sein sollte, den Schwefel davon zu trennen. Nach einigen Versuchen unterwarf ich die Wolle folgender Behandlung. Unglücklicher Weise war ich genöthigt, mich einer von der Merinowolle, die ich zu meinen in den vorhergehenden Cap. II. und III. beschriebenen Versuchen angewandt hatte, verschiedenen gesponnenen Wolle zu bedienen.

1 Th. Wolle wurde mit 5 Th. Kalk und 40 Th. Wasser 48 Stunden lang eingeweicht, gewaschen, ausgerungen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und nochmals gewaschen und ausgerungen.

Der Kalk schied Schwefel als Schwefelcalcium ab und Salzsäure entwickelte noch Schwefelwasserstoff aus der mit

Kalk behandelten Wolle. Die Wolle gab erst Anzeigen von Schwächung bei der 11ten Behandlung und erlitt deren im Ganzen 28. Sie wurde nämlich 28 mal, jedesmal 48 Stunden lang in Kalk eingeweicht und 28 mal mit Salzsäure behandelt. Die Versuche zusammen dauerten 6 Monate.

V. Von der schwefelfreien Wolle.

Die Wolle, die der entschwefelnden Wirkung des Kalkes ausgesetzt wurde, verlor sehr an Festigkeit. Betrachtete man sie unter dem Mikroskope im Vergleich mit einer schwefelhaltigen Wolle von demselben Ursprunge, so zeigte die entschwefelte Wolle, statt der cylindrischen Fasern mit geraden reinen Rändern und Querstreifen, plattgedrückte, am Rande zerrissene Fasern mit Längenstreifen, die anzuzeigen schienen, dass das Innere dieser Fasern mehr durch häufiges Ausringen, als durch chemische Wirkung blossgelegt worden sei.

Die entschwefelte Wolle giebt nur 0,003 Asche.

Kochender Alkohol löst 2,82 der fettigen Substanz, während er aus nicht entschwefelter desselben Ursprunges nur 2,4 auszog. Die Verschiedenheit kommt wahrscheinlich auf Rechnung der Verschiedenheit des Zustandes der physischen Vertheilung der beiden Proben.

Die entschwefelte Wolle, selbst die mit Alkohol behandelte, nimmt während sechsstündiger Behandlung bei einer Temperatur von 60° eine um vieles intensivere Orangefarbe an als die nicht entschwefelte.

Der Kalk hat der Wolle nicht ihren ganzen Schwefel entzogen, denn durch Behandlung mit Salpetersäure kann man nachweisen, dass sie noch 0,48 statt ungefähr 2 Theilen, die sie vorher enthielt, enthalte. Wie dem auch sei, so ist es doch leicht, durch vergleichende Versuche zu sehen, dass die entschwefelte Wolle sich entweder gar nicht mehr, oder nur sehr schwach durch metallische Körper färbt, welche die gewöhnliche Wolle stark färben.

VI. Folgerungen aus diesen Versuchen in Beziehung auf Industrie.

Als ich in der Academie (*compt. rend.* der Sitzung vom 26. Dec. 1837) auf den grossen Nachtheil der Gegenwart des Kupfers im

Wollenzeuge, das mit Mustern bedruckt werden sollte, deren Farbstoffe mit Dampf befestigt werden müssen und auf weissen oder hellen Gründen erscheinen sollen, aufmerksam machte, hatte ich die Art der Verbindung des Kupfers in diesen Stücken noch nicht mit Bestimmtheit erkannt. Jetzt weiss ich, dass das Metall unter dem Einflusse des Dampfes sich mit dem Schwefel der Wolle zu einer gelbbraunen Schwefelverbindung vereinigt. Ich mache die Fabricanten auf die Nothwendigkeit aufmerksam, die Anwendung kupferner Werkzeuge und aller Verbindungen dieses Metalles bei Wolle, die mit lichten Farben bedruckt werden soll, zu vermeiden. Zugleich will ich bemerken, wie interessant es sein würde, genaue Versuche anzustellen, um den Einfluss kennen zu lernen, den die fettige Substanz der einfach mit reinem destillirtem Wasser entfetteten Wolle beim Spinnen ausübt, und den des Olivenöles, das man zu der vollkommen entfetteten Wolle vor dem Spinnen zusetzt, damit zu vergleichen.

VII. Folgerungen aus meinen Versuchen in Bezug auf Physiologie.

Ich wiederhole die Uebereinstimmung der beiden näheren Bestandtheile der fettigen Substanz der Wolle mit den näheren Bestandtheilen der fettigen Substanz des Hautgewebes, da sich *Stéarérine* und *Elaïérine* durch ihre Schmelzbarkeit von einander eben so wie *Margarin* und *Stéarin* von *Oléin* unterscheiden. Ich bemerke aber zugleich, wie die Eigenthümlichkeit, sich zu verseifen, welche die drei letzten Bestandtheile besitzen, sie von *Stéarérine* und *Elaïérine* unterscheidet.

Ich habe die Gegenwart des Schwefels in einer noch unbekannten Verbindungsweise dargethan, welche von der faserigen Substanz der Wolle verschieden, aber innig mit derselben verbunden ist. Ich bemerke ferner, dass unter dem Einflusse der Wärme, der Alkalien und mehrerer Metalle die Wolle ihren Schwefel abgiebt, so dass er wahrnehmbar wird, während er seinen latenten Zustand Jahre lang in der mit destillirtem Wasser behandelten Wolle behält.

Betrachtet man endlich den latenten Zustand des Schwefels in dem Eiweiss und der Wolle, so möchte die Meinung von Hatchett, der die Wolle als geronnenes Eiweiss betrachtet, nicht ganz unwahrscheinlich sein.

XL.
Ueber die wachsartige Substanz des Zuckerrohres.

Von

AVEQUIN.

(*Ann. de Chim. et de Phys. October 1840. p. 218.*)

Sehr viele Pflanzen schwitzen auf ihren Blättern oder ihren Früchten eine Substanz aus, der man den Namen Pflanzenwachs gegeben hat. Tingry zu Genf hat zuerst davon Erwähnung gethan. Proust hatte seitdem die Entdeckung von Tingry auf eine grosse Menge von Früchten, die Pflaumen und Kirschen, fast auf alle Blätter, besonders auf die meergrünen Blätter ausgedehnt. Der Kohl, die Schwertlilien, mehrere Gräser, so wie das Rohr, geben sie auch. Die unter den Wendekreisen eingeernteten Kürbisse sind mit einer dicken Schicht dieser Substanz bedeckt. Aber keine Pflanze giebt so viel davon, als das Zuckerrohr.

Diese Substanz ist nicht auf allen Pflanzen, die sie erzeugen, identisch. Man könnte selbst behaupten, dass sie immer sich durch einige Nüancen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheidet und dass jede Pflanze eine ihr eigenthümliche wachsartige Substanz erzeugt. Ich bin Willens, einen einleuchtenden Beweis davon in einer Notiz über diese Substanz zu geben. Die auf dem Zuckerrohre vorkommende Substanz hat einige Analogie mit dem Wachse der Myrica und ist, so viel ich weiss, niemals untersucht worden. Ich habe sie in der vergleichenden Analyse des gestreiften Zuckerrohres und des Rohres von Otaheiti bezeichnet, aber ohne ihre Eigenschaften zu studiren, weil ich mir damals eine nicht hinlänglich grosse Menge davon verschaffen konnte. Ich nenne diese Substanz *Cerosin* (von κηρός, Wachs), was an ihre Zusammensetzung und einige ihrer wichtigsten Eigenschaften erinnert.

Diese Substanz kommt in grösserer Menge auf der Oberfläche der Schale des violetten Rohres, als auf allen anderen Varietäten des Rohres vor. Die stengelumfassende Basis der Blätter ist auch damit bedeckt. Sie zeigt sich als weisser oder meergrüner Staub, welcher an der Schale hängt und durch Abkratzen mit der Klinge eines Messers oder jedes andern

chneideinstrumentes leicht davon getrennt werden kann. Nach-
er kommt das gestreifte Zuckerrohr, welches viel davon giebt.
as Rohr von Otaheiti enthält kaum den dritten Theil des ge-
reiften Rohres und das creolische Rohr giebt fast keine. An
esem letztern giebt es nur einen Ring davon an der Basis je-
es Knotens und in sehr kleiner Menge. In dieser Hinsicht
emerke ich, dass die schlechteste Varietät des Rohres das
eiste Stearin giebt. Das violette Rohr ist sehr hart, sehr hol-
ig und enthält wenig Saft *).

Nachdem ich mir eine gewisse Menge dieser rohen Sub-
anz durch Abkratzen, wie weiter oben gesagt wurde, ver-
hafft hatte, weichte ich sie in der Kälte, um sie zu reinigen,
Alkohol von 35 oder 36°, um sie von der violetten Sub-
anz zu befreien, die mit dem Chlorophyll, womit sie ge-
engt ist, übereinkommt. Wenn nach dieser mehrmaligen Be-
andlung der Alkohol ihr nichts mehr entzieht, behandle ich
e mit siedendem Alkohol von 36°, der sie völlig auflöst. Ich
trirte die Lösung durch dichte Leinwand, wobei ich sie stark
spresste, und entfernte den Alkohol durch Destillation. Es
ieb nun noch übrig, die Substanz im Wasserbade zu schmel-
n, um sie rein zu erhalten.

Diese Substanz ist unlöslich in Wasser, sie ist gleichfalls
löslich in Alkohol von 36° in der Kälte.

Sie ist ganz löslich in siedendem Alkohol und setzt sich
im Erkalten nicht daraus ab. Die Lösung gerinnt zu einer
alisirenden Masse und gleicht einer weingeistigen Auflösung
n thierischer Seife. Je stärker der Alkohol ist, um so mehr
st er in der Wärme davon auf; 4 Gran dieser Substanz rei-
en hin, um 1 Unze Alkohol von 36° in den festen Zustand
versetzen und ihm die Consistenz und das Aussehen von
podeldok zu geben. Man könnte sie dem Aussehen nach
rwechseln.

Sie ist in Schwefeläther in der Kälte unlöslich.

Sie löst sich darin in der Wärme schwierig und in ge-

---

*) Gestreiftes Zuckerrohr	Batavia, Java.
Rohr von Otaheiti	Otaheiti.
creolisches Rohr	Malabar, Bengalen, Bourbon.

ringer Menge auf. Beim Erkalten setzt sie der Aether in Gestalt kleiner körniger Krystalle ab.

Diese Substanz hat eine etwas matte gelbliche Farbe.

Sie ist äusserst hart. Ihr Bruch ist glatt und man kann sie leicht durch Zerreiben im Mörser pulvern. Sie besitzt alsdann eine bedeutende Weisse.

In die Form einer Kerze gebracht, brennt sie mit einer schönen weissen Flamme, wie Wachs oder Wallrath.

Sie schmilzt bei 82° C.; bei 80° wird sie fest. Bei keiner Substanz dieser Art liegt, wie ich glaube, der Schmelzpunct so hoch.

Wird sie im Wasserbade geschmolzen und in geringer Menge in ein kaltes Gefäss, welches ein guter Wärmeleiter ist, gebracht, so gerinnt sie sogleich und krümmt sich beim Zusammentreffen mit dem kalten Körper zusammen. Ihre untere Fläche zeigt alsdann bestimmte Linien, welche sich durch das plötzliche Zurückziehen dieser Substanz beim Festwerden bilden.

Ihr specifisches Gewicht ist gleich 0,961 bei einer Temperatur von 10°.

Sie ist geruchlos oder fast ohne bestimmbaren Geruch.

Mit den Alkalien verbindet sie sich sehr schwierig.

Die atmosphärische Luft äussert keine Wirkung auf diese Substanz. Ich habe Cerosin vom Rohre mehrere Jahre in einer schlecht verkorkten Flasche aufbewahrt, ohne dass eine Aenderung in seinen physikalischen Eigenschaften erfolgte.

Sie kann eine krystallinische Gestalt annehmen. Um sie in diesem Zustande zu erhalten, lässt man sie im Wasserbade in einer Porcellanschale schmelzen und langsam erkalten. Wenn die Oberfläche fest ist, durchbohrt man sie durch eine erhitzte Messerklinge und lässt den flüssigen Theil abfliessen. Das Innere der Schale zeigt alsdann eine Menge abgestumpfter und verworrener deutlicher Nadeln. Ich will jedoch erwähnen, dass diese Krystallisation nur mit mindestens einem Pfunde Substanz erhalten werden kann. Mit einer geringeren Menge ist das Resultat nicht befriedigend, obgleich noch wahrnehmbar.

Diese Substanz ist auf allen Varietäten des Zuckerrohres identisch und sie bietet in mehrerer Hinsicht Interesse dar: 1) wegen ihres sehr hohen Schmelzpunctes; 2) wegen ihrer Consistenz, wodurch sie der Härte des Holzes nahe kommt; 3) wegen ih-

rer Krystallisation; 4) wegen der Möglichkeit ihrer Anwendung zur Beleuchtung als Luxuskerze; 5) wegen ihrer Eigenschaft, den Alkohol in den festen Zustand zu versetzen, welche keine Substanz dieser Art mit ihr gemein hat.

153 violette Rohre gaben mir 170 Grammen Cerosin, die mit Sorgfalt und ohne das Oberhäutchen zu verletzen, abgekratzt wurden. Diese Substanz wurde zwei Monate nach ihrer Abnahme gewogen. Ich glaube, dass ich durch dieses mechanische Mittel nicht mehr als die Hälfte davon erhalten habe und dass eine gleiche Menge auf dem Rohre zurückgeblieben ist.

Ich macerirte sie in der Kälte in Alkohol von 36°, um sie von der violetten Substanz zu befreien, welche mit dem durch das Abkratzen weggenommenen Chlorophyll identisch ist. Sie wird so lange auf diese Weise behandelt, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt. Nach diesen verschiedenen Behandlungen wog sie 154 Grammen. Sie wurde alsdann mit siedendem Alkohol behandelt, um sie zu reinigen.

Das Verfahren durch Abkratzen würde sehr langwierig und etwas kostspielig sein. Ich bediente mich eines schnelleren Mittels, wodurch man die Substanz leichter erhält. Wenn das Rohr auf die Mühle gebracht wird, seinen Saft auszupressen, wird durch das Pressen ein Theil dieser Substanz abgelöst. Sie wird durch den Saft des Rohres mit fortgerissen und schwimmt auf der Oberfläche der Bottige in Gestalt eines weissen Pulvers. Dieser Zuckersaft wird bei einer gelinden Hitze zum Sieden gebracht, ohne dass Kalkmilch hinzugesetzt wird. Man sammelt sorgfältig allen Schaum, wenn er sich gebildet hat, wäscht ihn und macerirt ihn in schwachem Alkohol, um ihm alle Zuckertheile zu entziehen und um die das Waschen mit Wasser hindernde Klebrigkeit zu zerstören. Man lässt den Schaum auf Leinwand abtropfen und trocknet ihn. In diesem Zustande wird er gepulvert, mit Alkohol von 36° in der Kälte in der Absicht behandelt, um das Chlorophyll oder die grüne Substanz davon abzuscheiden. Der Alkohol wird mehrere Male erneuert, bis er keine Farbe mehr annimmt. Alsdann wird das Ganze auf ein Filter gebracht und getrocknet. Dieser das Cerosin enthaltende Rückstand wird mit siedendem Alkohol von 36° behandelt, die Auflösung durch dichte Leinwand filtrirt und stark ausgepresst. Beim Erkalten gerinnt der Alkohol, als wenn er eine Auflö-

sung von thierischer Seife enthielte. Man wiederholt diese Behandlung mit siedendem Alkohol, bis er kein Cerosin mehr entzieht. Endlich wird der Alkohol durch Destilliren im Wasserbade abgeschieden. Durch dieses Mittel erhält aber das Cerosin immer eine grüne Farbe. Diese Substanz hält einen Theil Chlorophyll mit solcher Kraft zurück, dass der Alkohol in der Kälte es ihr nicht ganz entziehen kann. Zur Zeit ihres Schmelzens auf der Oberfläche des siedenden Rohrsaftes verbindet es sich mit dem Chlorophyll, welches von den Trümmern der Schale des Rohres herrührt.

Wenn man das Rohr auf die Mühle bringt, so wird nicht das ganze Cerosin abgelöst, es bleibt noch ein grosser Theil davon auf den Pressrückständen zurück. 30 Litre Saft von gestreiftem Zuckerrohr gaben mir 22,50 Grammen Cerosin von schöner grüner Farbe. Auf diese letztere Weise erhält man es nicht rein, es ist mit Chlorophyll gemengt.

Bei einem andern Versuche erhielt ich durch Abkratzen mehr als 2 Grammen Cerosin von einem violetten Rohre.

Ein Morgen Rohr giebt beinahe 18,000 Rohrstengel. Folglich würden 18,000 Rohrstengel 36 Kilogramme Cerosin geben. Eine aus 300 Morgen Rohres bestehende Pflanzung könnte mehr als 10,000 Kilogr. Cerosin liefern.

XLI.

Ueber die Zusammensetzung des Cerosins.

Von

J. DUMAS.

(Ann. de Chim. et de Phys. October 1840. p. 222.)

Zu der vorhergehenden trefflichen Beschreibung will ich nichts hinzusetzen, sie ist vollkommen genau. Die Zusammensetzung des Cerosins hat besonders meine Aufmerksamkeit gefesselt. Um sie zu bestimmen, löste ich die Substanz in siedendem Alkohol auf, liess sie beim Erkalten krystallisiren und sammelte sie auf einem Filter, wo sie gewaschen und getrocknet wurde.

Sie zeigt sich alsdann in sehr leichten, feinen perlmutterartigen Blättchen, welche auf dem Papier keinen Fettfleck

ewirken, daran nich hangen bleiben und zwischen den Fingern icht erweichen.

I. 0,303 gaben 0,905 Kohlensäure und 0,389 Wasser;

II. 0,222 gaben 0,602 Kohlensäure und 0,260 Wasser;

III. 0,300 gaben 0,891 Kohlensäure und 0,380 Wasser.

Diese Resultate leiten auf folgende Zahlen, wenn man 75 ls Atomgewicht des Kohlenstoffes annimmt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	81,4	81,2	81,0
Wasserstoff	14,2	14,2	14,0
Sauerstoff	4,4	4,6	5,0
	100,0	100,0	100,0.

Diese Substanz erleidet beim Zusammenbringen mit siedenlem und concentrirtem Kali keine Veränderung, wenigstens wenn man darüber nach der Elementarzusammensetzung urtheilt.

0,301 Substanz gaben nach zweimaliger Behandlung mit siedendem Kali von 45° 0,384 Wasser und 0,894 Kohlensäure, was in 100 Theilen beträgt:

Kohlenstoff	81,00
Wasserstoff	14,16
Sauerstoff	4,84
	100,00.

Diese Analysen zusammengenommen leiteten auf eine sehr merkwürdige Formel, die zu meinem Bedauern wegen Mangels an Substanz nicht durch die Untersuchungen, zu denen sie Veranlassung giebt, controlirt werden konnte. Es ist die Formel $C_{48}H_{96},H_4O_2$, oder noch besser $C_{48}H_{100}O_2$, welche giebt:

C_{48}	3600	81,4
H_{100}	625	14,1
O_2	200	4,5
	4425	100,0.

Stellt man das Cerosin durch $C_{48}H_{96},H_4O_2$ dar, so würde man daraus einen Alkohol machen, welcher die Stelle nach dem Aethal einnähme, dem das Cerosin auf jeden Fall sehr nahe kommt.

XLII.

Bemerkungen über Hrn. Prof. Schröder's Abhandlung: „Allgemeine Begründung der Volumentheorie u. s. w.“ (Pogg. Ann. Bd. L. S. 553.)

(Aus einem Schreiben von Löwig an Marchand.)

Das spec. Gew. eines Körpers ist jedenfalls sehr variirend und kann besonders bei den Metallen durch Druck und Hämmern sehr bedeutend vergrössert werden; daraus geht natürlich hervor, dass auch das Atomvolumen variabel sein muss. Jedoch auch abgesehen davon und von anderen Einwendungen, die man machen könnte, sind meiner Meinung nach die Folgerungen Schröder's auf die Zusammensetzung der Verbindungen nicht stichhaltig. Am auffallendsten ist z. B. die Ausdehnung des Atomvolumens in vielen Verbindungen. Bei den normalsten Stoffen, bei den Gasen, finden wir bei ihren Verbindungen nie eine Ausdehnung; das Volumen der Verbindung ist entweder gleich den Volumen der Bestandtheile, oder es findet eine Verdichtung statt. Nach Schröder ist aber z. B. im Quecksilberoxydul der Sauerstoff um das Doppelte ausgedehnt; in der arsenigen Säure sind 2 Vol. Arsenik zu 3 Vol. vorhanden u. s. w.; ausserdem finden Sie in den Verdichtungsverhältnissen alle möglichen Verhältnisse, und in vielen Fällen ist es rein der Willkühr überlassen, welche Bestandtheile man als verdichtet und ausgedehnt annehmen will, wie ich Ihnen sogleich durch ein paar Beispiele zeigen werde. Schröder glaubt nämlich durch seine Berechnungen herausgefunden zu haben, dass die Sauerstoffsalze die gleiche Constitution haben wie die Haloïdsalze, dass sie nämlich Verbindungen von Metallen mit zusammengesetzten Radicalen seien, überhaupt dass die Wasserstoffsäure-Theorie allein nur richtig sein könne; dennoch sind die schwefelsauren Salze Sulfanide, die salpetersauren Nitranide u. s. w. (m. v. Abhandl. 592—595). So ist nach Schröder

$Mg_{2/3}\,SO_3^4$ schwefels. Bittererde $= Mg_{2/3} = 52{,}3 = {}^2/_3$ V. Magnium

$SO_3^4 = 236{,}8 = 1$ - Sulfan (SO_3^4)

$289{,}1 = 1$ V. Magniumsulfanid.

Nun ist ferner (S. 588) 1 Atomvolumen wasserfreie Schwefelsäure $= S_{2/3}O^3_4$ $\left\{\begin{array}{l} S_{2/3} = 152,4 \\ O^3_4 = 101,4 \end{array}\right\} = 253,8$ und

das Atomvolumen der Bittererde ist (S. 570) $MgO =$ $\left\{\begin{array}{l} Mg = 78,5 \\ O = 33,8 \end{array}\right\} = 112,3.$

Nehmen wir nun an, die schwefelsaure Bittererde bestehe aus 1 Vol. wasserfreier Schwefelsäure und 1/3 Vol. Bittererde, so haben wir:

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 253,8 } = 291,2; gefun-
1/3 — Bittererde = 37,4 } den wurde 291,0.

Diese Angabe stimmt daher besser als die von Schröder. Eben so gut wie Schröder 2/3 Vol. Magnium annimmt, kann man auch 1/3 Vol. Bittererde annehmen. Aber auch noch folgende Annahme würde stimmen, denn Sie finden in den Schröder'schen Berechnungen oft noch weit grössere Differenzen (z. B. 588):

2/3 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 169,8 } = 282,1.
1 — Bittererde = 112,3 }

Ich bitte Sie, folgende Angaben mit den Schröder'schen zu vergleichen:

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 253,8 } = 291,6 (Schröd.
1/3 — Kalk = 37,8 } 289,4, gef. 290,1).

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 253,8 } = 293,9 (Schröd.
1/4 — Strontian = 40,1 } nimmt 1/2 V. Strontium an).

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 253,8 } = 320,4
1/3 — Baryt = 66,6 } (Schröd. 320,0).

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 253,8 } = 294,6
1/3 — Zinkoxyd = 30,8 } (Schröd. 295,6).

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure = 253,8 } = 279,9
1/3 — Kupferoxyd = 26,1 } (Schröd. 281,1).

U. s. w. Sie werden gestehen müssen, dass meine Ideen so gut passen wie die Schröder'schen, ja mit Ausnahme des Strontians finden sich in allen Salzen gleiche Verdichtungsverhältnisse. Nun noch einige andere Verbindungen. Nach Schröder ist Salpetersäurehydrat $H^2_2N^2_3O^6_6$, d. i. Wasserstoffnitranid; in den salpetersauren Salzen hingegen sei Nitran enthalten $N^2_2O^6_6$, also das Stickstoffvolumen nicht ausgedehnt. Nehmen wir nun an, in dem Salpetersäurehydrat sei 1/4 Vol. Wasser mit 1 1/2 Vol. $N^2_2O^5_5$ vereinigt, so haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} N^2_2 = 157,0 \\ O^5_5 = 16 \end{array}\right\} = 326 = 1 \text{ Vol. } \begin{array}{c} N^2_2 \\ O^5_5 \end{array},$$

folglich $1\frac{1}{2}$ Vol. $\overset{N^2_2}{O^5_5}$ = 489 + $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser = 28,1, giebt 517,1 für 1 Vol. Salpetersäurehydrat. Schröder fand 517,0.

1 Vol. Salpetersäure $N^2_2O^5_5$ = 326 } = 472,8, n. Schröd.
1 — Bleioxyd = 146,8 } 472,9.

1 Vol. Salpetersäure = 326 } = 489, n. Schröder
1 — Silberoxyd = 163,4 } 489.

Silberoxyd wäre dann Ag^2_2O und nicht $Ag^2_2O_2$, wie Schröder annimmt.

Im Hydrat der Essigsäure waren $(C^4_{12}H^6_6)\ O^3_3 + H^2_2O$.

12 Vol. Kohlenstoff = 260,4 } = 710,1, nach Schröder
6 — Wasserstoff = 235,8 } 710,8 (S. 603).
3 — Sauerstoff = 101,4 }
1 — Wasser = 112,5.

Im Weingeist wäre $(C^4_9\ H^{10}_{10})O + H^2_2\ O$, giebt 732,7, wie bei Schröder.

Sonderbar ist es immer, dass in der Essigsäure 4 At. Kohlenstoff 12 Vol. und im Weingeist nur 9 entsprechen.

Die undurchsichtige arsenige Säure bezeichnet Schröder mit

$As^2_3O^3_3$, Atomvol. 335,2 } (Seite
und die glasige durchsichtige $As^2_3O^3_2$, — 304,3 } 574).

Die Rechnung ist aber falsch, denn das Atomvol. der letztern ist 332, fällt also mit der andern ziemlich zusammen:

$$\frac{12490,084}{3,739} = 332.$$

Sie sehen hieraus, dass aus den Schröder'schen Atomvolumen schlechterdings nichts auf die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen geschlossen werden kann und namentlich die Salze vor wie nach als sauerstoffsaure Salze zu betrachten sind. Sie wissen, ich bin ein entschiedener Anhänger dieser Meinung und kann mich schlechterdings nicht mit der Wasserstoffhypothese befreunden, denn ich halte sie für unwissenschaftlich durch und durch. Ist Schwefelsäurehydrat $SO_4 + H_2$, so muss auch Kalihydrat mit $KO_2 + H_2$ bezeichnet werden. Es müsste daher bei der Verbindung der Schwefelsäure mit Kali Wasserstoff frei werden. Da wir keine Grenzen kennen zwischen den Hydraten der Säuren und den Hydraten der Basen, dieselben unmittelbar in einander übergehen, so müssen auch beide Classen von Verbindungen gleich bezeichnet werden.

XLIII.

'arlegung des sehr merkwürdigen Verhal- 'ns, welches die Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser befolgen.

Von

KARSTEN.

(Aus den Berichten d. Berl. Academie.)

Wenn zwei neutrale Salze mit einerlei Basis oder mit ei- rlei Säure, welche sich nach unseren Begriffen über die Wir- ngen der chemischen Verwandtschaft nicht zersetzen, oder erhaupt wenn zwei Salze, deren Auflösungen in Wasser kei- n schwer- oder unauflöslichen Niederschlag durch den Um- sch ihrer Bestandtheile bewirken, gemeinschaftlich der Ein- irkung des Wassers ausgesetzt werden, so finden sich beide ilze in der gesättigten wässrigen Auflösung bei einer bestimm- n Temperatur stets in demselben Verhältnisse. Es ist dabei nz einerlei, ob das eine Salz mit dem andern innig gemengt t, ob dieses die unterste, jenes die oberste Schicht in dem uflösungsgefäss bildet, ob das eine Salz leicht auflöslich und s andere schwer auflöslich ist und ob das eine im möglichst in zerpulverten Zustande und das andere in groben Stücken gewandt wird. Nur *die* Bedingung ist zu erfüllen, dass das 'asser in der gegebenen Temperatur vollständig gesättigt id dass nach vollendeter Auflösung ein unaufgelöster Rück- and von beiden Salzen vorhanden sei.

Alle Erscheinungen, welche bei der Auflösung der Salze den gesättigten wässrigen Auflösungen anderer Salze sich rbieten, lassen sich auf folgende fünf Fälle zurückführen.

1) Das Salz *A* sondert einen Theil des Salzes *B* aus der sättigten wässrigen Auflösung des letztern, dagegen aber ch das Salz *B* einen Theil des Salzes *A* aus dessen gesät- gter Auflösung ab, um das für eine bestimmte Temperatur ets gleich bleibende Verhältniss der Salze *A* und *B* in der meinschaftlichen wässrigen Auflösung herzustellen. Diess ist e *Auflösung mit wechselseitiger Absonderung.* Es mag das alz *A* in die gesättigte Auflösung des Salzes *B*, oder das alz *B* in die gesättigte Auflösung des Salzes *A* gebracht, oder

es mögen die Salze A und B gemeinschaftlich in reinem Wasser aufgelöst werden, so wird die Auflösung bei gleich bleibender Temperatur stets dieselbe Zusammensetzung behalten; es wird also unter allen Umständen nicht allein das Verhältniss $A:B$, sondern auch das Verhältniss $A+B$ zum Auflösungswasser in jeder bestimmten Temperatur fest und unabänderlich sein.

2) Das Salz A wird von der gesättigten Auflösung des Salzes B in derselben Quantität aufgenommen, welche das zur Auflösung von B angewandte Wasser aufgelöst haben würde, wobei zugleich ein Theil des Salzes B ausgesondert wird. Dagegen löst die gesättigte wässrige Auflösung des Salzes A weniger von B auf, als es durch das zur Auflösung von A angewandte Wasser geschehen sein würde, und es bleibt die ganze Quantität von A in der Auflösung, ohne durch B theilweise ausgesondert zu werden. Diess ist *die Auflösung mit einseitiger Absonderung*. Auch in diesem Falle wird man für jede bestimmte Temperatur stets eine ganz gleich zusammengesetzte Auflösung erhalten, man mag A in die gesättigte Auflösung von B, oder B in die gesättigte Auflösung von A bringen, oder die Salze A und B gemeinschaftlich in reinem Wasser auflösen.

3) Das Salz A löst sich in der gesättigten Auflösung des Salzes B eben sowohl, als das Salz B in der gesättigten Auflösung des Salzes A auf, ohne dass dort eine theilweise Aussonderung von B und hier eine theilweise Aussonderung von A stattfindet. Diess ist *die Auflösung ohne Absonderung*. Bei den Salzen, welche zu dieser Abtheilung gehören, lassen sich Auflösungen von gleicher Zusammensetzung für jede bestimmte Temperatur nicht auf die Weise hervorbringen, dass das Salz B in einer gesättigten Auflösung von A, oder das Salz A in einer gesättigten Auflösung von B aufgelöst wird, sondern nur dadurch, dass ein Uebermaass von beiden Salzen nach der erfolgten Auflösung im Wasser unaufgelöst zurückbleibt. Wird nämlich das Salz A in die gesättigte Auflösung des Salzes B gebracht, so erhält man zwar, wie sich von selbst versteht, für jede bestimmte Temperatur ein bestimmtes Auflösungsverhältniss der Salze A und B, — und eben so auch, wenn das Salz B von der gesättigten Auflösung des Salzes A aufgenommen wird; allein die beiden Auflösungen sind unter sich ver-

schieden, weil die Auflösungsfähigkeit von A durch B, und die von B durch A in einem solchen Grade erhöht wird, dass die Auflösung nicht mehr gesättigt bleibt, folglich auch nur alsdann eine ganz gleich zusammengesetzte Auflösung erhalten werden kann, wenn die gesättigte Auflösung von A nicht allein das Salz B, sondern auch noch eine neue Quantität von A, — und die gesättigte Auflösung von B nicht allein das Salz A, sondern auch noch eine neue Quantität von B aufzunehmen Gelegenheit findet. Wird dieser Bedingung Genüge geleistet, so bleibt auch für die Salzauflösungen ohne Absonderung das Verhältniss der Salze $A:B$ und das der Salzmenge $A+B$ zum Auflösungswasser für jede bestimmte Temperatur fest und unverändert.

4) Die beiden Salze werden gemeinschaftlich als ein schwer auflösliches Doppelsalz aus der Auflösung abgesondert. Die Zusammensetzung der zurückbleibenden wässrigen Auflösung wird sich nach den Umständen richten, unter welchen die Salze auf einander einwirken, ganz besonders aber nach den Quantitäten, in welchen die Salze vorhanden sind.

5) Die beiden Salze sind in der gemeinschaftlichen wässrigen Auflösung mit einander nicht verträglich, indem durch den Umtausch ihrer Bestandtheile und durch Umbildung ein schwer auflösliches Salz abgesondert wird. Diess ist der Erfolg, den man aus der sogenannten doppelten Wahlverwandtschaft zu erklären pflegt.

Die Fälle 4) und 5) scheiden aus dem Kreise der vorliegenden Betrachtung aus, weil das Resultat durch die angewandten Verhältnisse beider Salze bestimmt wird und die Flüssigkeit daher keine gleich bleibende Zusammensetzung behalten kann, wogegen es bei den ersten drei Fällen für die gleichartige Zusammensetzung der Flüssigkeit ganz gleichgültig ist, in welchem Verhältnisse die unaufgelöst bleibenden Salze angewandt werden, und nur die Bedingung zu erfüllen bleibt, dass jedes von den aufzulösenden Salzen zur vollständigen Sättigung des Wassers in der gegebenen Temperatur in hinreichender Menge vorhanden sei.

Die unabänderlichen Mischungsgewichte oder die Verbindungen nach festen Verhältnissen, welche bei allen starren Körpern aufgefunden worden sind, die eine bestimmte Art bil-

den, werden also bei den flüssigen Verbindungen der Salze mit Wasser ebenfalls angetroffen, nur mit dem Unterschiede, dass das Verbindungsverhältniss nicht ein bei jeder Temperatur beständiges, sondern ein davon abhängiges ist. Die für die Chemie so überaus wichtige Lehre von den bestimmten Mischungsverhältnissen hat durch diess Verhalten der Auflösungen starrer Körper in Flüssigkeiten einen neuen Zuwachs erhalten. Auch dürften diese flüssigen Verbindungen vorläufig schon einiges Licht auf die Absorptionsphänomene werfen, nämlich auf die Verbindungen der elastisch-flüssigen mit den tropfbar-flüssigen und mit einigen starren Körpern, bei welchen Verbindungen Erscheinungen vorkommen, die denen nicht unähnlich sind, welche sich bei der Auflösung der Salze in Wasser zur Hervorbringung flüssiger Verbindungen nach bestimmten Mischungsverhältnissen zeigen. Auch für die noch unbekannten Gesetze, nach welchen sich die Gasarten durch einander verbreiten, dürfte jetzt vielleicht früher der Schlüssel gefunden werden, und es wird sogar begreiflich, dass auch das constante Verhältniss, in welchem das Sauerstoffgas und das Stickgas in unserer Atmosphäre angetroffen werden, keinen mechanischen, sondern einen wirklich chemischen Grund haben könne und haben müsse.

Aber nicht blos bei zwei, sondern auch bei drei und mehreren Salzen finden dieselben Gesetze Anwendung, und es wird einleuchtend, dass es bei den zur dritten Classe gehörenden Salzen eine grosse Menge von Sättigungsverhältnissen geben wird, wenn die Auflösungen des einen Salzes in den gesättigten Auflösungen der anderen erfolgen, dass aber das wahre Sättigungsverhältniss nur gefunden werden kann, wenn dem Auflösungswasser von allen Salzen so viel dargeboten wird, dass von jedem derselben nach erfolgter Sättigung noch ein unaufgelöster Rückstand verbleibt.

XLIV.

Untersuchungen über die verschiedenen Eigenthümlichkeiten, welche die Steine, die Cement und hydraulischen Kalk enthalten, durch unvollständiges Brennen annehmen können; eingeleitet durch Bemerkungen über die anomalen Kalkarten, welche den Uebergang von den stark hydraulischen Kalkarten zu den Cementen bilden.

Von

N. VICAT.

(*Comptes rendus T. XI. p. 755.*)

Der Hauptvorwurf dieser Mittheilung ist, einige besondere Eigenschaften der unvollständig gebrannten Thonkalke und gewisse anomale Fälle der hydraulischen Kalke auseinanderzusetzen. Man weiss, dass die hydraulischen Kalke zu Cement*) werden, wenn sich der Thonantheil darin bis zu einem bestimmten Puncte erhebt. Bei diesem Uebergange bemerkt man Zusammensetzungen, die zu den vorzüglichsten hydraulischen Kalken und Cementen gehören zu müssen scheinen könnten und in praktischer Wirklichkeit keines von beiden sind.

Diese Verbindungen, welche wir mit dem Namen Grenzkalke (*chaux limites*) bezeichnen zu müssen glaubten, haben, wenn sie vollständig gebrannt (d. h. ganz von Kohlensäure befreit) und wie Cemente behandelt werden, anfangs ganz denselben Erfolg als die letzteren; aber die augenblicklich erlangte Festigkeit verliert sich nach einigen Stunden durch ein allmähliges Löschen, welches, anstatt einen hydraulischen Kalk her-

*) Früher nannte man das Pulver aus Backsteinen und Ziegeln Cement; diesem wird auch noch der Name von einigen Praktikern gegeben. Daraus entstehen beständige Verwechselungen. Das Ziegelpulver, das ja für sich allein nichts cementiren, nichts verbinden kann, kann auch kein Cement sein; es ist ein der Puzzolanerde ähnlicher Körper, eine künstliche Puzzolanerde. Es wäre an der Zeit, auch den Namen „römische Cemente" und mehr derlei aufzugeben, die nichts bezeichnen, sondern im Gegentheil oft die falschesten Vorstellungen über den Ursprung der Gegenstände verbreiten, auf welche man diese Namen anwendet.

vorzubringen, nur eine fast werthlose Art von *caput mortuum* liefert.

Die Kalksteine, welche gewöhnlichen hydraulischen Kalk enthalten, haben auch ihre Eigenthümlichkeiten; sie können gute Cemente werden oder beinahe kraftlose Producte liefern, Alles in Folge der verschiedenen Grade des Brennens.

Man begreift, in welche Begriffsverwirrung diese widersprechenden Umwandlungen den Praktiker setzen können, der sich Rechenschaft über die hydraulische Kraft der Stoffe zu geben sucht, die er anwenden muss. — Seit langer Zeit hatten wir geahnt, dass es für die Technologie unvermeidlich werden würde, diess Labyrinth zu entwirren, und wir erwarteten von Tag zu Tag, dass eine geschicktere Hand dazu den Anfang mache. Aber die Nothwendigkeit einer solchen Arbeit ist mit einem Male auf eine so drängende Weise fühlbar geworden, und zwar in Folge bitterer Verrechnungen, denen die fraglichen Schwierigkeiten bei verschiedenen Arbeiten Raum gegeben haben, dass wir glaubten, nicht länger schweigen zu dürfen, wenn auch unsere Specialität die hohe Kenntniss nicht erreicht, deren es bedarf, um auf würdige Weise solche Fragen zu behandeln, die sich an die delicatesten Gebiete der chemischen Statik anschliessen. Für den Augenblick war es wichtig, eine bestimmte Weglinie zu bahnen, in welcher der blosse Praktiker sich nie verirren könnte, und durch einzelne Pfähle die Klippen auf den neuen, in letzter Zeit versuchten Wegen zu bezeichnen. Eine chemische Theorie, selbst die allergenaueste, ist kein Führer, dem sich Jedermann ungestraft überlassen darf; es ist nicht immer leicht, sie so zu erklären, wie sie erklärt werden sollte, die Wichtigkeit der unscheinlichsten Dinge klar vorzulegen und endlich die daraus gezogenen Folgerungen theils zu ihrer gerechten Würdigung zu erheben, theils in die ihnen zukommenden Grenzen zurückzudrängen. Diese Wahrheiten werden sich mit Klarheit aus den zahlreichen, in meinem Berichte besprochenen Thatsachen herausstellen; hier will ich mich darauf beschränken, die Folgerungen darzulegen, zu denen jene Thatsachen führen.

Schlussfolgen.

1) Man trifft auf der Grenze, welche die hydraulischen
alke von den Cementen scheidet, Kalkarten an, welche in
ittlerer Zahl 53 Procente Thon enthalten und die, da sie
›n gewöhnlichen Verfahrungsweisen des Löschens sich ent-
ehen, scheinen wie Cemente behandelt sein zu wollen und
ı der That anfangs dieselben Wirkungen zeigen; aber sie
'erden schon nach einiger Zeit unhaltbar, indem sie sich ei-
›m langsamen Löschen fügen, wovon die Folge ist, dass ein
rosser Theil der hydraulischen Eigenschaften dieser Verbin-
ıngen aufgehoben wird. *Die Grenzkalke sind für die An-*
'endung gefährlich und müssen aus allen Werkstätten ver-
ınnt werden.

2) Eine ganz genaue Nachbildung der hydraulischen und
ark hydraulischen Kalke durch Mischung von gelöschtem fet-
›n Kalk und Cement ist unmöglich, denn diese Mischungen
›hmen nur den untergeordneten Rang der schwach hydrauli-
:hen Kalke ein, wenn man auch auf ihre Bereitung mehr Zeit
›rwendet, als selbst die Cemente erfordern, um zu halten; da
›er die Cemente in wenigen Minuten festhalten, so ist es in
›r Praxis kaum zu umgehen, dass man nicht zu viele Zeit
›rstreichen lässt.

Um jedoch den natürlichen hydraulischen Kalk künstlich
arzustellen, muss man sich an das schon bekannte Verfah-
›n halten, welches zugleich am einfachsten und directe-
'en ist.

3) Jeder Thonkalk, der durch vollständiges Brennen ein
'ement zu geben fähig ist, giebt noch ein Cement bei unvoll-
ändigem Brennen, vorausgesetzt, dass das Verhältniss des
'hons zu der Quantität Kalk, den man in dem Ungebrannten
incuit) als frei betrachtet, nicht mehr als 273 für's 100 be-
'ägt, oder mit anderen Worten: vorausgesetzt, dass auf 100
'heile freien Kalk weniger als 273 Theile Thon kommen.

Diese Bedingung lässt wahrlich dem Cementbrennen einen
rossen Spielraum. Es ist klar, dass blos eine Uebercalci-
ation zu fürchten ist und dass ausserdem die Schlacken-
ildung angefangen haben müsse, damit jede Energie zerstört
›erde.

4) Jeder Thonkalk, der einen Grenz- oder hydraulischen Kalk durch vollständiges Brennen zu liefern vermag, kann in Folge eines unvollständigen Brennens ein Cement oder wenigstens ein Product liefern, das alle Eigenschaften desselben hat, angenommen, dass das Verhältniss des Thons zu der im Ungebrannten als frei gedachten Masse Kalk nicht unter 64 auf 100 betrage; denn unterhalb 64 oder (was das Aeusserste ist) 62 auf 100 sind nicht blos die ungebrannten Steine keine Cemente mehr, sondern können sogar zu dem Range des magersten Kalkes heruntersinken, mit der drückenden Unbequemlichkeit des langsamen Löschens.

Da man ferner kein einziges praktisches Mittel hat, um von vorn herein die ungebrannten Cemente von denen zu unterscheiden, welche es nicht sind, und noch weniger, das Brennen dergestalt zu regeln, dass man gleichförmig aus den grossen und kleinen Kalkstücken die bestimmte Quantität Kohlensäure austriebe, so geht daraus hervor, *dass, wenn man die ungebrannten Steine pulverisirt, um sie gleichförmig in dem Mörtel zu verbreiten (wie man schon bei verschiedenen Arbeiten es thun zu müssen glaubte), man, statt den Mörtel zu verbessern, ein wahres Mittel zu seiner Zerstörung hineinbringen kann.*

5) Jede Cementbereitung aus unvollständig gebrannten Kalksteinen des Grenzkalkes würde grosse Unbequemlichkeiten mit sich bringen, denn die Theile, welche trotz aller Vorsicht die vollständige Grenze des Brennens erreichen würden und weder erkannt noch durch Sonderung entfernt werden könnten, würden als zerstörendes Princip im Cement zurückbleiben.

6) Jeder directe Versuch, die Qualität eines hydraulischen Kalkes zu bestimmen, muss selbst durch einen Versuch eingeleitet werden, der für sich die Quantität Kohlensäure, die in diesem Kalke enthalten ist, bestimmen könnte; denn sollte sich diese Säure in hinreichend beträchtlicher Menge vorfinden, um den Stein als Nichtcement zu charakterisiren, so wird der Versuch *den* hydraulischen Kalk als schlecht bezeichnen, der, gut gebrannt, jede erwünschte Festigkeit bieten würde.

Man kann nicht umhin, der Gegenwart der Grenzkalke oder der schlechten ungebrannten Theile im Mörtel den Verfall des Mauerwerkes, das Abfallen und Ausblühen des Anwurfs und alle andern Zufälle beizumessen, die man niemals bemerkt,

wenn man reinen, gut gelöschten und von Ungebranntem oder Allem, was dahin gehört, gesäuberten Kalk anwendet. Wir werden die zufällige oder beabsichtigte Einführung derselben Stoffe in die Cemente als die einzige Ursache des Abblätterns und Verstäubens betrachten, welchem sie bisweilen unterworfen sind. Alle unsere Behauptungen werden leicht zu belegen sein; wir fordern nicht, dass man sie ohne Prüfung hinnehme, wir wünschen nur, dass man den Zweifel zurückhalte, und in Erwartung der Wahrheit wird es Tag werden.

Die Alten, deren Erfahrung man auch für Etwas rechnen muss, begnügten sich nicht, das Ungebrannte (die *pigeons*) zu verwerfen, sondern sie forderten auch, dass der zur Verkleidung bestimmte Kalk länger als ein Jahr gelöscht sei. Sie hatten nämlich selbst an dem fetten Kalk träge Theilchen bemerkt, deren Aufblähen sehr langsam vor sich geht*).

Wir wollen im Vorbeigehen sagen, dass die aus Ungebranntem gelieferten Cemente verderben und unter denselben Umständen, wie die gewöhnlichen Cemente, vollständig sich verschlechtern. Die Geschichte der letzteren ist übrigens in allen Stücken auch auf erstere anwendbar, in Betreff der Conservation, der Anwendungsweise u. s. w.

Die Würdigung der Eigenschaften des hydraulischen Kalkes oder Cementes, den eine gegebene kalkhaltige Substanz liefern kann, lässt sich vielleicht schneller und genauer durch chemische Analyse, als durch directe Mittel bewerkstelligen. Doch was diess anbetrifft, so muss man die gewöhnliche Weise verlassen, die darin besteht, den Thon durch eine Säure von dem kohlensauren Salze zu trennen und mit Kali anzugreifen; denn man würde alsdann quarzige Theile, die nicht fähig sind, in die Verbindung einzugehen, zu gallertartiger Kieselsäure umwandeln. Man muss unmittelbar einige Grammen der Masse, die man vorher zu sehr feinem Pulver zerrieben hat, in Kalk oder Cement umwandeln, sich versichern, dass keine Kohlen-

*) Die Erfindung des von Pferden getriebenen Rades zur Bereitung des Mörtels begünstigt die Einführung der ungebrannten Steine, weil sie so zerdrückt und in der Masse der Verbindung zerstreut werden. Die Anwendnng des Hobels passte nicht zu dieser Mischung.

säure mehr darin sei, und das Ganze in einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure lösen. Der nicht angegriffene Rückstand, wenn einer da ist, wird die Quantität unverbundener Kieselsäure oder Thonerde geben, die also nur schwach zur Hydraulicität des Kalkes oder Cementes mitwirken kann. Das Uebrige der Analyse geht wie gewöhnlich vor sich.

XLV.
Berichtigung der angeblichen Essigätherbildung aus Essigsäure.

In einer Abhandlung „über einige neue Reactionen, welche durch den Platinschwamm hervorgebracht werden" (*Journ. Bd. XVI. S. 412*), giebt Herr Kuhlmann an, dass die Dämpfe der Essigsäure, mit Wasserstoffgas gemischt, durch Platinschwamm in Essigäther verwandelt würden. Man hätte also dadurch die Möglichkeit erhalten, aus Essigsäure wieder Alkohol zu erzeugen. Diese merkwürdige Thatsache konnte ich niemals beobachten, wie ich die Versuche auch modificiren mochte. Ich glaubte indess, mit einigen Vorsichtsmaassregeln, welche nothwendig erfordert würden, nicht bekannt zu sein, sehe jedoch, dass Hr. Kuhlmann jetzt seine Angabe selbst, als auf einem (unbegreiflichen) Irrthume beruhend, zurückgenommen hat.

(*L'Institut 1839. No. 280.*) R. F. Md.

XLVI.
Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Phys. v. Poggendorff. 1840. No. 10.

Ueber die Zersetzung der in der Natur vorkommenden Aluminate. Von H. Rose.
(Gelingt am besten durch Schmelzung mit saurem schwefels. Kali.)

Analyse des Eisenperidots. Von. v. Fellenberg.

XLVII.

Untersuchungen über den Indigo.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Zweite Abhandlung.

erhalten des Chlorisatins und Bichlorisatins gegen verschie-ene Reagentien. Weitere Zersetzung, welche Chlorisatin und Bichlorisatin durch die Einwirkung des Chlors erleiden, und daraus hervorgehende Producte.

In der ersten Abhandlung *) habe ich die Producte be-:hrieben, welche durch die Einwirkung des Chlors auf das ıdigblau unter Mitwirkung des Wassers entstehen, so wie die mwandlungen, welche dieselben unter dem Einflusse der fixen .lkalien erleiden. Die vorliegende Arbeit ist eine unmittelbare ortsetzung der frühern; sie umfasst eine Reihe von Metamor-hosen, welche Chlorisatin, Bichlorisatin u. s. w. bei der Be-andlung mit verschiedenen Reagentien erleiden, hauptsächlich ber die Erscheinungen, welche sich bei einer noch weiter rtgesetzten Einwirkung des Chlors auf die zuerst entstehen-en Producte, unter Vermittelung des Alkohols, erzeugen, und ie daraus hervorgehenden neuen Körper, nebst einigen von die-en abgeleiteten Verbindungen.

Schon beim Beginne meiner Arbeit musste ich mich über-eugen, dass eine einigermaassen erschöpfende Behandlung des legenstandes keine leichte Aufgabe sei und die Kräfte eines inzelnen übersteigen würde. Jeder Schritt bot neue, häufig nerwartete und wegen ihrer Eigenthümlichkeit der genauesten Intersuchung würdige Erscheinungen dar; wenn aber eine sol-he Untersuchung schon ihrer Natur nach mit Schwierigkeiten nancher Art verknüpft ist, so werden diese fast unüberwind-lich durch die Kostspieligkeit des Materials und die Aufopfer-ung, welche die Herstellung desselben, selbst abgesehen von den Kosten, fordert. Unter diesen Umständen konnte ich nicht zweifelhaft sein, dass eine möglichst durchgeführte Entwickel-

---

*) D. J. Bd. XIX. 321.

ung einer beschränkten Anzahl der beobachteten Reactionen ein grösseres wissenschaftliches Interesse darbieten müsse, als die Anhäufung einer grossen Menge vereinzelter Thatsachen. In dieser Ueberzeugung habe ich alles mir zu Gebote stehende Material zur Untersuchung von nur wenigen Reactionen verwandt, die mir ein besonderes Interesse zu besitzen schienen, und es ist mir in der That gelungen, auf diesem Wege einige Resultate zu erhalten, von denen ich hoffen darf, dass man sie der Aufmerksamkeit nicht unwerth halten wird. Viele meiner Versuche sind aus Mangel an hinreichendem Material mit sehr kleinen Quantitäten angestellt; ich kann jedoch versichern, dass ich diesen Uebelstand durch die äusserste auf solche Versuche verwandte Sorgfalt aufzuwiegen gesucht habe. Ausserdem finden die Resultate meist eine Controle in den Analysen verwandter Substanzen, welche einige Bürgschaft für die Richtigkeit derselben giebt. Bei der Beurtheilung der Resultate habe ich mich bald zu der einen, bald zu der andern der umfassenden Theorien hingeneigt, welche gegenwärtig in der organischen Chemie um die Herrschaft streiten, je nachdem mir diese oder jene geeigneter schien, einen richtigern Ausdruck der Thatsache zu geben. Man wird eine solche Zurückhaltung nicht missbilligen können, wo es sich um die Entscheidung über die wichtigsten Fragen der Wissenschaft handelt.

Zur Ausführung der Analysen habe ich mich, wie früher, des Hess'schen Apparates bedient. Es sind einige Zweifel gegen die völlige Zuverlässigkeit dieses Apparates erhoben worden, die ich hier nicht übergehen kann, da dieselben von einer der ausgezeichnetsten Autoritäten ausgegangen sind. Hr. H. Rose *) hat die Bemerkung gemacht, dass eine Kalilösung von Sauerstoff etwas mehr absorbire als von atmosphärischer Luft und dass also bei Anwendung von Sauerstoffgas leicht ein etwas zu hoher Kohlenstoffgehalt erhalten werden könne. Beim Durchleiten von Sauerstoffgas durch einen mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Apparat, erhielt er eine Gewichtszunahme, die gewöhnlich 0,005 Gr., bisweilen aber auch mehr betrug. Bei wiederholter Wägung, nach 24—48 Stunden, fand er je-

*) D. J. Bd. XVIII. 327.

doch das Gewicht des Apparates wieder um 0,005 vermindert also in der Regel wieder unverändert wie vor dem Versuche. Ich habe ebenfalls die Erfahrung gemacht, dass das Gewicht eines so eben benutzten Kaliapparates sich um einige Milligr. vermindert, wenn er 24 Stunden lang ruhig liegen bleibt. Die Erscheinung wiederholt sich, wenn der Apparat mit der alten Füllung zu einer zweiten Analyse benutzt wird. Letzterer Umstand sowohl als der, dass das Gewicht des Apparates wieder abnimmt, ohne dass eine andre Ursache vorhanden ist, durch welche der absorbirte Sauerstoff wieder ausgetrieben werden könnte, als die Berührung eines sehr kleinen Theiles der Kalilauge mit der in den Kugeln enthaltenen Luft, welche nur sehr langsam sich erneuern kann, scheinen mir zu beweisen, dass diese Gewichtsveränderungen weniger von einer Absorption von Sauerstoff, als vielmehr davon herrühren, dass die Kugeln des Kaliapparates, welche vor dem Durchleiten von Sauerstoff mit atmosphärischer Luft angefüllt waren, nachher mit Sauerstoffgas angefüllt sind, dessen spec. Gew. um $\frac{1}{10}$ grösser ist als das der atmosphärischen Luft. In dem Maasse als der Sauerstoff in den Kugeln allmählig durch atmosphärische Luft verdrängt wird, muss dann auch das frühere Gewicht wieder hergestellt werden. Angenommen, ein Kaliapparat enthalte ausser der Flüssigkeit 80 Cubikcent. atmosphärische Luft, welche 0,1039 Gr. wiegen, und diese würden vollständig durch Sauerstoffgas verdrängt, so müsste, da 80 Cubikcent. Sauerstoffgas ein Gewicht von 0,1145 Gr. haben, der Kaliapparat um 0,0106 Gr. an Gewicht zunehmen. Eine so grosse Differenz wird jedoch bei der Kohlenstoffbestimmung nie vorkommen, da man nicht länger mit dem Durchleiten des Sauerstoffgases anhält, als bis die aus dem Apparate ausströmende Luft ein glimmendes Hölzchen zu entflammen anfängt, was lange vorher der Fall ist, ehe das Gas aus reinem Sauerstoffgase besteht.

Einer meiner Kaliapparate, wie gewöhnlich mit einer durch Auflösen von käuflichem Kalihydrat bereiteten Lauge von 1,28 spec. Gew. etwas über die Hälfte gefüllt, wog 77,081 Gr. Ich verband denselben mit dem Verbrennungsapparate und liess etwa 5 Minuten lang einen langsamen Strom von Sauerstoffgas hindurchgehen. Das Gewicht fand sich darauf = 77,085 Gr. Der Apparat wurde nun auf's Neue an die

Röhre gebunden, das Gasometer abgeschraubt und mittelst eines Saugrohres langsam atmosphärische Luft durch den Apparat gezogen, welche, ehe sie in den Kaliapparat gelangte, durch die Schwefelsäure und das Kalirohr streichen musste. Nachdem ein mindestens dreimal so grosses Volumen Luft, als der Kaliapparat enthielt, hindurchgezogen worden war, fand sich das Gewicht des Apparates = 77,080, also um 1 Mgr. geringer als vor dem Versuche, indem die durchstreichenden trocknen Gase etwas Wasser in Dampfform mit sich fortgeführt hatten. Auf das Resultat dieses Versuches gestützt, glaube ich die Methode der Anwendung des Sauerstoffgases für durchaus zuverlässig halten zu können, sobald man bei besonders genauen Versuchen, namentlich wenn man mit sehr kleinen Mengen arbeitet, nach Beendigung der Verbrennung und vor der Wägung des Kaliapparates das Gasometer abschraubt und einige Augenblicke reine atmosphärische Luft durch den Apparat zieht. Ich habe diese kleine Modification des Verfahrens, welche auch bereits von H. Rose als zweckdienlich angegeben worden ist, bei meinen in der letzten Zeit angestellten Versuchen stets angewandt.

Chlorisatin, Bichlorisatin und Bibromisatin mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak.

Leitet man durch eine Auflösung von Chlorisatin, Bichlorisatin oder die entsprechenden Bromverbindungen einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so wird die Lösung entfärbt und es bildet sich ein weisser Absatz, der ein Gemenge von Schwefel und einer neu gebildeten Verbindung ist, welche die Elemente des Chlorisatins und Bichlorisatins *plus* 2 At. Wasserstoff enthält. Man trennt dieselbe vom gefällten Schwefel durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff. Weit bequemer wendet man jedoch zur Darstellung dieser Verbindungen das Schwefelwasserstoffammoniak an. Chlorisatin und Bichlorisatin lösen sich schon in der Kälte sehr leicht in Schwefelwasserstoffammoniak zu einer gelben Flüssigkeit auf. Beim Stehenlassen der Auflösung in einem verschlossenen Gefässe, noch schneller aber beim Erwärmen, trübt sich dieselbe und setzt einen weissen, bisweilen in's Röthliche oder Gelbliche und, wenn das Schwefelwasserstoffammoniak nicht frisch bereitet war und freies Am-

niak enthält,, sagar in's Violette ziehenden Niederschlag ab,
ı man durch schnelles Auswaschen mit luftfreiem Wasser
i von beigemengtem Schwefel erhält. Dieser Niederschlag
die Wasserstoffverbindung. Zur Bezeichnung derselben wähle
ı den Namen der Verbindung, aus welcher er entsteht, mit
r Endung *yd*, z. B. *Chlorisatyd*, *Bichlorisatyd*.

Chlorisatyd.

Man erhält dasselbe durch Behandlung des Chlorisatins mit
hwefelwasserstoffammoniak in Gestalt eines weissen pulveri-
n Niederschlages. Wird das Chlorisatyd bei 120° getrock-
:, so nimmt es eine blassröthliche Farbe an, ohne jedoch sein
wicht zu verändern. In kaltem Wasser ist das Chlorisatyd
löslich, in heissem sehr wenig löslich; kalter Alkohol scheint
ne Wirkung darauf zu sein, in siedendem Alkohol ist es
lich und setzt sich daraus beim Erkalten in undeutlich kry-
llinischen Rinden ab. Mit Ammoniak färbt es sich roth und
t sich in der Wärme zum Theil zu einer rothen Flüssigkeit,
s der sich beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt. Beim
hitzen zersetzt sich das Chlorisatyd, indem es zuerst Wasser
giebt und sich dabei rothbraun färbt. Bei weiterer Erhitzung
ımilzt die Masse und wird unter Entwickelung eines gelben
ıren Rauches mit Hinterlassung von Kohle völlig zerstört.

Ich habe nur einen Versuch zur Bestimmung der Zusam-
ınsetzung des Chlorisatyds gemacht, welcher hinreicht, um
beweisen, dass dasselbe dem Bichlorisatyd und Bibromisatyd
tsprechend zusammengesetzt ist, bei welchen das gegenseitige
ərhältniss von Kohlenstoff, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff ge-
u wie im Bichlorisatin und Bibromisatin gefunden wurde.

0,305 Gr. eines aus sehr reinem Chlorisatin bereiteten Prä-
:ates gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,611 Koh-
säure und 0,790 Wasser, entsprechend folgender Zusammen-
zung:

			Ber.	Gef.
C_{16}	=	1222,96	55.46	55,39
H_{10}	=	62,40	2,83	2,87
N_2	=	177,04	8,03	
Cl_2	=	442,65	20,07	
O_3	=	300,00	13,61	
		2205,05	100,00.	

Hiernach erscheint das Chlorisatyd als ein Hydrür des Chlorisatins. Indessen lässt sich der aufgenommene Wasserstoff der Verbindung nicht entziehen, wenn man sie, in Wasser zerrührt, mit Chlor behandelt. Sie scheint dabei keine Veränderung zu erleiden, ausser dass ihre Farbe nach längerer Einwirkung des Chlors etwas röthlich oder blass violett wird.

Bichlorisatyd.

Die Bildungsweise und die äusseren Eigenschaften so wie das Verhalten des Bichlorisatyds gegen andere Stoffe stimmen genau mit denen des Chlorisatyds überein. Die Substanz wurde bei 120° getrocknet, wobei sie sich rosenroth färbte.

1) 0,187 Gr. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,312 Kohlensäure und 0,046 Wasser;

0,324 Gr. gaben, mit Kalk geglüht u. s. w., 0,436 Chlorsilber.

2) 0,234 Gr. von einer andern Bereitung gaben 0,401 Kohlensäure und 0,054 Wasser.

3) 0,190 Gr. von derselben Bereitung wie No. 2) gaben 325 C̈ und 0,045 W.

4) 0,302 Gr. von einer dritten Bereitung gaben 0,509 C̈ und 0,068 W.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

	Ber.		Gef.			
			1)	2)	3)	4)
C_{16} =	1222,96	46,19	46,93	47,29	47,37	46,59
H_{10} =	62,40	2,36	2,74	2,56	2,62	2,49
N_2 =	177,04	6,68				
Cl_4 =	885,30	33,43	33,20			
O_3 =	300,00	11,34				
	2647,70	100,00.				

Die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffüberschüsse haben jedenfalls ihren Grund darin, dass das zur Bereitung des Präparates angewandte Bichlorisatin nicht ganz frei von Chlorisatin war. Die letzte Analyse war mit Bichlorisatin angestellt, das sich bei der Analyse als möglichst rein ergeben hatte.

Bibromisatyd.

Die Darstellung und äusseren Eigenschaften des Bibrom-

isatyds stimmen mit denen des Chlorisatyds und Bichlorisatyds überein. Die Farbe des zur Analyse verwandten Präparates, das aus einem ganz reinen Bibromisatin erhalten worden war, erschien blass gelblich; bei 100° getrocknet, nahm es, ohne am Gewicht zu verlieren, eine rosenrothe Farbe an. Stärker erhitzt, wird die Verbindung braun und verliert Wasser.

1) 0,430 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,503 C̈ und 0,073 Wasser.

2) 0,307 Gr. gaben 0,362 Kohlensäure und 0,054 Wasser (es erschien vor Anfang der Verbrennung ein Anflug von Feuchtigkeit in der Chlorcalciumröhre).

3) 0,331 Gr. gaben bei 0,752 M.B. und 14° C. 14 Cubikcent. Stickstoffgas = 12,9 Cubikcent. bei 0° und 760 Mm.

Diess führt auf die Formel:

			Ber.	Gef. 1)	Gef. 2)
C_{16}	=	1222,96	32,88	32,34	32,602
H_{10}	=	62,40	1,68	1,88	1,95
N_2	=	177,04	4,76	4,94	
Br_4	=	1956,60	52,61		
O_8	=	300,00	8,07		
		3719,00	100,00.		

Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds beim Erhitzen.

Werden die so eben beschriebenen Verbindungen einer Temperatur von etwa 200° ausgesetzt, so erleiden sie eine nicht uninteressante Zerlegung.

Chlorisatyd beginnt bei 180° Wasser abzugeben, bei 200° ist die Entwickelung stärker, sie hört aber erst auf, wenn das Product über 200° erhitzt wird, wobei der Rückstand eine braunviolette Farbe annimmt.

In der Meinung, dass das Chlorisatyd hierbei einfach in Wasser und ein neues Product zerlegt werde, erhitzte ich 0,464 Gr. Chlorisatyd in einem Metallbade allmählig bis zu 220°, um die Wassermenge zu bestimmen, welche die Verbindung abgeben würde. Ehe aber noch die Entwickelung von Wasserdampf aufgehört hatte, zeigten sich im Halse des Kölbchens, das mit der Luftpumpe in Verbindung stand und fortwährend ausgepumpt wurde, Krystalle von Chlorisatin sublimirt, und ein

feiner Staub von Chlorisatinkrystallen drang bis in die zwischen dem Kölbchen und der Luftpumpe angebrachte Chlorcalciumröhre, so dass der Versuch kein genügendes Resultat geben konnte und deshalb abgebrochen wurde. Obige 0,464 Gr. hatten 0,010 Gr. verloren, was noch nicht $\frac{1}{2}$ At. Wasser beträgt. Das im Kölbchen enthaltene veränderte Product von braunvioletter Farbe war offenbar ein Gemenge, an dessen Oberfläche man deutlich Krystalle von Chlorisatin unterscheiden konnte. Es wurde mit Alkohol übergossen, der sich sogleich orange färbte, und so lange mit Alkohol ausgekocht, bis sich die letzten Portionen nicht mehr färbten. Die tief orange gefärbte Lösung setzte beim Erkalten das aufgelöste, noch unverändert gebliebene Chlorisatyd, gemengt mit Chlorisatin, ab; die über dem Absatze stehende Flüssigkeit gab beim Abdampfen Chlorisatin, das in chlorisatinsaures Kali verwandelt und an der charakteristischen Reaction gegen Bleisalze mit Bestimmtheit erkannt wurde.

Der Rückstand vom Auskochen des erhitzten Chlorisatyds stellt ein schmuzig violettes Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich, in Kalilauge aber mit gelblicher Farbe löslich ist. Die alkalische Auflösung, mit Salzsäure versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser mit gelblicher Farbe auflöst.

1) 0,189 Gr. des violetten Körpers gaben:

0,50	Wasser	=	2,93 p.C.
0,393	Kohlensäure	=	57,48 —

2) 0,277 Gr. von einer andern Bereitung, zu welcher ein Chlorisatyd verwandt worden war, das wahrscheinlich Bichlorisatyd enthielt, gaben:

0,066	Wasser	=	2,64 H
0,567	Kohlensäure	=	56,59 C;

0,202 desselben Präparates gaben ferner 0,182 Chlorsilber = 22,34 Chlor.

Obwohl diese Versuche nicht genau mit einander übereinstimmen, so kann man doch über die Zusammensetzung des Productes kaum in Zweifel sein. Chlorisatin und der violette Körper, den ich *Chlorindin* nennen will, bilden sich dem Anscheine nach in gleichen Mengen aus dem Chlorisatyd, ausserdem entsteht dabei $\frac{1}{2}$ Atom Wasser.

2 Atome Chlorisatyd =	$C_{32}H_{20}N_4Cl_4O_6$ zerfallen in:
1 At. Chlorisatin	$C_{16}H_8N_2Cl_2O_3$
1 — Chlorindin	$C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$
1 — Wasser	H_2 O
	$C_{32}H_{20}N_4Cl_4O_6$.

Die Formel $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$, welche hiernach die Zusammensetzung des Chlorindins darstellen muss, fordert 58,09 Kohlenstoff, 2,9 Wasserstoff und 21,15 Chlor. Die gefundenen Zahlen stimmen hiermit nahe genug überein, wenn man berücksichtigt, dass die angewandten Präparate nicht frei von einer Einmengung der höhern Chlorverbindung waren, wodurch sich ihr Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff erniedrigen, der Chlorgehalt aber erhöhen musste.

Ganz entsprechend dem Chlorisatyd verhalten sich beim Erhitzen das Bichlorisatyd und das Bibromisatyd, nur liegt die Temperatur, bei welcher die Zersetzung dieser Körper beginnt, niedriger als die, welche zur Zersetzung des Chlorisatyds erforderlich ist. Das *Bichlorindin* gleicht ganz dem *Chlorindin*. Um gewiss zu sein, dass die beim Erhitzen des Bichlorisatyds sublimirende Substanz wirklich Bichlorisatin sei, habe ich sie in bichlorisatinsaures Kali verwandelt und durch das Verhalten des erhaltenen Salzes gegen Kupfer- und Bleisalze mich von seiner Identität mit dem bichlorisatinsauren Kali überzeugt.

Das *Bibromindin* ist tief schwarzroth von Farbe und in Alkohol etwas löslich. Nachdem Alkohol das Bibromisatin aus dem Producte von der Zersetzung des Bibromisatyds ausgezogen hat, färben sich neue Antheile von Alkohol, mit welchen man den Rückstand kocht, sehr schön purpurroth. Die Lösung setzt beim Stehen an der Luft allmählig ein purpurrothes Pulver ab.

Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds gegen Kali.

Das Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds gegen Kali verdient, wie man sehen wird, eine genauere Untersuchung, als ich gegenwärtig darüber habe anstellen können; doch hielt ich es nicht für überflüssig, die Resultate, welche ich dabei erhalten habe, mitzutheilen.

Chlorisatyd löst sich in erwärmter Kalilauge leicht mit gelb-

licher Farbe auf. Um zu sehen, ob der Zutritt der Luft hierbei von Einfluss sei, habe ich die Auflösung in einem geschlossenen Raume angestellt, es fand aber weder eine Gasentwikkelung noch eine Absorption dabei statt. Aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten ein Salz in glänzenden Blättchen, das man leicht an seinem Verhalten gegen Säuren so wie gegen Blei- und Kupfersalze als chlorisatinsaures Kali erkennt. Die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz krystallisirt ist, giebt bei der Verdünnung mit Wasser eine schwache Trübung; nach dem Abfiltriren mit Salzsäure versetzt, giebt sie einen hellgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser mit blassgelber Farbe zum grössten Theile auflöst. Der zurückbleibende Antheil färbt sich, je mehr seine Menge beim Auskochen abnimmt, immer dunkler und nimmt zuletzt eine bräunlich-violette Farbe an. Kocht man diesen Rückstand, wenn er an siedendes Wasser nichts mehr abzutreten scheint, mit Alkohol aus, so nimmt er sofort eine violette Färbung und das ganze Ansehen des im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen violetten Körpers an. Aus den wässerigen Abkochungen des gelben durch Säuren erzeugten Niederschlages setzt sich beim Erkalten ein fast citronengelber Niederschlag ab, der sich in Alkohol und Kali leicht löst.

Wendet man zur Fällung der Mutterlauge, aus welcher das chlorisatinsaure Kali krystallisirt ist, Essigsäure an, so fällt der gelbe Niederschlag noch reiner gelb aus als bei Anwendung von Salzsäure, und er löst sich in Wasser fast vollständig auf. Setzt man dann zu der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure und erhitzt die Flüssigkeit, so färbt sie sich tief orange und es scheiden sich während des Erhitzens dunkelviolette Flocken ab, die man durch Abfiltriren der siedenden Flüssigkeit rein erhält. Sie sind in Alkohol ganz unlöslich. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich Chlorisatin ab. Es entstehen also bei der Einwirkung des Kali's auf das Chlorisatyd und der Zersetzung der alkalischen Lösung durch Säuren drei Körper: Chlorisatinsäure, die ihrerseits wieder Chlorisatin liefert, der gelbe und der violette Niederschlag.

Der violette Niederschlag gleicht in Ansehen und Verhalten durchaus dem durch Erhitzung von Chlorisatyd erhaltenen

Körper, welchen ich im Vorhergehenden *Chlorindin* genannt habe. Die Analyse scheint die Identität beider zu bestätigen.

0,383 Gr. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,805 Kohlensäure
0,090 Wasser.

0,188 Gr. von einer andern Bereitung gaben:

0,386 Kohlensäure
0,048 Wasser.

Das Mittel beider Versuche giebt:

Kohlenstoff 57,43
Wasserstoff 2,7,

was kaum von den für die Zusammensetzung des Chlorindins gefundenen Zahlen abweicht.

Auf den gelben Niederschlag werde ich bei Erwähnung des aus dem Bichlorisatyd erhaltenen entsprechenden Productes zurückkommen.

Das Verhalten des Bichlorisatyds gegen Kali zeigt sich von dem des Chlorisatyds etwas abweichend, weil das Verhältniss der Löslichkeit der entstehenden Producte anders ist, als bei den aus dem Chlorisatyd entstehenden; der Vorgang bei der Zersetzung ist indessen offenbar ganz derselbe.

Bichlorisatyd löst sich in erwärmtem Kali, gleichviel ob die Luft Zutritt hat oder nicht, zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten ein gelbes Salz in glänzenden Schüppchen krystallisirt, das ganz das Ansehen des bichlorisatinsauren Kali's zeigt, aber davon wesentlich verschieden ist. Seine Lösung giebt, mit Salzsäure versetzt, einen gelblich-weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser mit strohgelber Farbe auflöst und sich beim Erkalten daraus wieder absetzt, während das bichlorisatinsaure Kali unter gleichen Umständen Bichlorisatin liefern würde. Versetzt man die Mutterlauge, aus welcher das Salz sich abgeschieden hat, in der Kälte mit Salzsäure, so erhält man einen schmuzig-gelben Niederschlag, der, nach dem Abfiltriren mit Wasser ausgekocht, sich zum grössten Theile auflöst und sich aus der erkaltenden Flüssigkeit in röthlich-gelben Flocken wieder ausscheidet, während die Flüssigkeit orange gefärbt bleibt. Es bleibt endlich ein violettes Pulver ungelöst zurück, ganz dem beim Chlorisatyd beobachteten ähnlich; das man durch Auskochen mit Alkohol reinigen

kann. Die von dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen dunkelorange und setzt nach dem Erkalten Bichlorisatin ab.

Der aus dem Kalisalze durch Zusatz von Säuren erhaltene Niederschlag ist gelblich-weiss, etwas in's Röthliche fallend. In Kali löst er sich mit Leichtigkeit auf und, wenn er durch Essigsäure niedergeschlagen und also völlig frei von Bichlorisatin ist, ohne sich erst dunkel zu färben; er erzeugt damit sogleich wieder ein leicht krystallisirendes Salz, das, mit Salzsäure gefällt, einen hellgelben, in siedendem Wasser vollständig löslichen Niederschlag giebt.

0,370 Gr. dieses Niederschlages gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,080 Wasser
0,594 Kohlensäure.

0,366 Gr. von einer andern Bereitung gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,076 Wasser
0,601 Kohlensäure.

Diese Versuche geben in 100 Theilen:

	1)	2)	Mittel.
Kohlenstoff	44,38	45,4	44,8
Wasserstoff	2,40	2,30	2,35.

Diess ist, wie man sieht, die Zusammensetzung der Bichlorisatinsäure:

		Ber.
C_{16}	$=1222,9$	44,5
H_{10}	$=62,4$	2,27
N_2	$=177,0$	
Cl_4	$=885,3$	
O_4	$=400,0.$	

Der gelbe Niederschlag ist demnach mit der Bichlorisatinsäure isomerisch. Ich will ihn *Bichlorisatydsäure* oder *b Bichlorisatinsäure* nennen.

Das bichlorisatydsaure Kali ähnelt im Aeussern ganz dem bichlorisatinsauren Kali. Es ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. Die wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten wieder pulverig

ausscheidet. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt darin einen braungelben flockigen Niederschlag, in welchem sich nach einiger Zeit rothe Puncte zeigen. Er ist ebenfalls in der siedenden Flüssigkeit löslich.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben flockigen Niederschlag, der beim Sieden bräunlich wird. Chlorbaryum erzeugt nach einiger Zeit einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in der siedenden Flüssigkeit löst; beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus.

Die auf die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes gegründete Annahme, dass die Bichlorisatydsäure der Bichlorisatinsäure isomerisch sei, setzt voraus, dass durch die Einwirkung des Kali's auf das Chlorisatyd weder Ammoniak noch Chlor ausgeschieden werde. Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass diese Voraussetzung richtig ist. Es entwickelt sich bei der Einwirkung des Kali's auf das Bichlorisatyd kein Ammoniak und die mit Essigsäure zersetzte alkalische Lösung enthält kein Chlor. Andrerseits lässt sich wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der bei der Reaction entstehende violette Körper, dem bei der Einwirkung des Kali's auf Chlorisatyd entstehenden Chlorindin entsprechend, nach der Formel $C_{16}H_{10}N_2Cl_4O_2$ = *Bichlorindin*, zusammengesetzt sei.

Der früher erwähnte, bei der Einwirkung des Kali's auf Chlorisatyd entstehende gelbe Körper dagegen entspricht ohne Zweifel der *Bichlorisatydsäure* und ist also $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4$ = *Chlorisatydsäure* oder ^{b} *Chlorisatinsäure*.

In Kali löst er sich mit gelber Farbe auf, das gebildete Salz hat nur eine geringe Neigung zu krystallisiren und scheidet sich bei zu starker Abdampfung in halbflüssigen Flocken oder als eine dicke schwere Flüssigkeit aus der Kalilauge ab, die sich aber bei Zusatz von Wasser sogleich wieder auflöst. Bei langsamer Verdunstung erhält man das Salz undeutlich krystallisirt. Durch Auspressen, Liegenlassen an der Luft, zur Sättigung des anhängenden Kali's mit Kohlensäure, und Auflösen in Alkohol gereinigt und nach dem Verdunsten des Alkohols in Wasser gelöst, gab es mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlorbaryum gelbe Niederschläge, die sich beim Stehen nicht veränderten, beim Erhitzen in den

kalten krystallinisch mit dem Aussehen des Bichlorisatins abschied.

In einer Auflösung von *Einfach-Schwefelkalium* lösen sich Chlorisatin und Bichlorisatin in der Kälte mit dunkelrother Farbe zu einer fast undurchsichtigen Flüssigkeit auf; beim Erhitzen wird dieselbe gelb, es schwimmt aber eine unauflösliche Substanz von röthlich-grauer Farbe darin. Setzt man nach dem Abfiltriren die Lösung der Luft aus, um das überschüssige Schwefelkalium zu oxydiren, dampft ab und zieht den Rückstand, nachdem er so lange an der Luft gelegen hat, dass er mit Bleisalzen keine dunkle Färbung mehr giebt, mit Alkohol aus, so erhält man Lösungen, welche beim Verdunsten Salze geben, die durchaus die Eigenschaften des chlorisatinsauren und bichlorisatinsauren Kali's besitzen und keinen Schwefel enthalten. Die unauflösliche abfiltrirte Substanz dagegen ist schwefelhaltig.

Verhalten des Chlorisatins und Bichlorisatins bei einer weiter fortgesetzten Einwirkung des Chlors.

Weder Chlorisatin noch Bichlorisatin scheinen eine weitere Veränderung zu erleiden, wenn man dieselben in Wasser zerrührt und mehrere Stunden lang der Einwirkung eines Chlorstromes unterwirft; ich habe ohne Erfolg versucht, Chlorisatin auf diese Weise in Bichlorisatin zu verwandeln. Auch das directe Sonnenlicht äussert keinen bemerkbaren Einfluss.

Löst man dagegen Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol auf und leitet durch diese Lösung einen Chlorstrom, so erfolgt sehr bald eine Zersetzung der aufgelösten Verbindungen, deren Producte dieselben sind, man mag Chlorisatin oder Bichlorisatin allein oder ein Gemenge von beiden zu dem Versuche genommen haben. Am besten wendet man eine siedend gesättigte Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin an, in welcher sich noch ein Ueberschuss von ungelöster Substanz befindet, und beginnt mit dem Einleiten des Chlors, während die Flüssigkeit noch heiss ist. Durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erhält sich die Flüssigkeit bei einem lebhaften Gange der Chlorentwickelung fortwährend heiss. Bald verschwinden die noch ungelösten Portionen von Chlorisatin und Bichlorisatin, die Farbe der Flüssigkeit wird nach einiger Zeit heller, später tritt

eine Trübung ein, es scheiden sich Flocken aus, die sich allmählig zusammenballen und sich zuletzt am Boden des Gefässes zu einer zähen bräunlich-gelben Flüssigkeit vereinigen, die mit einer Menge von kleinen glänzenden Blättchen angefüllt ist. Man setzt die Einwirkung des Chlors so lange fort, bis die Menge der dicken Flüssigkeit nicht mehr zunimmt und das Chlor unverändert durch die Flüssigkeit zu entweichen anfängt.

Es scheinen bei dieser Reaction keine anderen gas- oder dampfförmigen Producte zu entstehen, als die, welche von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol herrühren; man bemerkt den Geruch des Salzäthers und die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure.

Nach dem Erkalten der mit Chlor behandelten Flüssigkeit erscheint der über der ölartigen Schicht stehende Theil derselben hellgelb gefärbt; die Wände des Gefässes sind mit Krystallen von Salmiak bedeckt und dasselbe Salz findet sich auch über der untern Schicht in grosser Menge pulverförmig abgelagert. Die gelbe Flüssigkeit enthält ausserdem sehr viel freie Salzsäure. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sie sich und lässt eine braune zähe Flüssigkeit fallen, derjenigen ganz gleich, welche die schon während der Einwirkung des Chlors ausgeschiedene untere Schicht ausmacht. Wird sie der Destillation unterworfen, so liefert sie eine alkoholhaltige Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser eine ziemliche Menge der aus verschiedenen Zersetzungsproducten des Alkohols gemengten Flüssigkeit fallen lässt, die man früher mit dem Namen *schwerer Salzäther* bezeichnete. Bei der Verdünnung mit Wasser entwickelt sich aus der Flüssigkeit sehr viel leichter Salzäther. Gegen das Ende der Destillation scheidet sich aus dem noch in der Retorte befindlichen Theile der Flüssigkeit eine braune harzartige Substanz ab, von der sogleich weiter die Rede sein wird.

Die ölartige, mit glänzenden Blättchen gemengte Schicht der gechlorten Flüssigkeit enthält ebenfalls ausser den eingemengten Blättchen mehrere Substanzen; die Hauptmasse derselben scheint schwerer Salzäther zu sein. Um die eingemengte feste krystallisirte Substanz zu erhalten, löst man die dickflüssige Masse, nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser, um den anhängenden Salmiak zu entfernen, in kaltem Alkohol auf, wel-

cher die darin suspendirte Substanz ungelöst zurücklässt. Ich nenne das erhaltene krystallinische Product *Chloranil*. Die Ausbeute ist in der Regel nur gering. Ich habe bei Anwendung von 20—30 Gr. Chlorisatin und Bichlorisatin, die in Alkohol von 80 p.C. aufgelöst waren, in der Regel nur 3—5 Gr. davon erhalten. Einmal misslang die Darstellung fast gänzlich, die sich bildende ölige Schicht enthielt nur einzelne kleine Flitter von Chloranil eingemengt. Bei diesem Versuche wurde der Apparat vom directen Sonnenlichte getroffen, wobei die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Blasen mit rother russender Flamme unter Kohleabsatz sich entzündeten. Es scheint also, dass die Einwirkung des directen Sonnenlichtes eine weiter gehende Zersetzung veranlasst und deshalb vermieden werden muss.

Wird die weingeistige Auflösung der öligen Schicht, aus welcher das Chloranil getrennt worden ist, destillirt, so erhält man ein Destillat, welches sehr viel leichten Salzäther enthält, aber beim Verdünnen mit Wasser sich nicht trübt. In der Retorte bleibt sehr viel einer braunen harzigen Masse zurück, die noch einen Antheil Chloranil enthält. Um diesen zu gewinnen, destillirt man nur so weit ab, bis der braune Rückstand dickflüssig zu werden anfängt. Nach dem Erkalten erscheint er mit vielen Blättchen von Chloranil durchwebt, die man durch Auflösen der Masse in kaltem Alkohol gewinnt, wobei sie ungelöst zurückbleiben. Die vom Chloranil so viel als möglich getrennte Flüssigkeit destillirt man dann von Neuem. Nachdem der Alkohol übergegangen ist, entwickelt sich aus dem harzigen Rückstande bei fortgesetzter Erwärmung ein flüchtiges krystallinisches Product, das sich bisweilen in langen Nadeln im Halse der Retorte anlegt. Ein gleiches Verhalten zeigt auch die harzige Masse, welche aus der über der ölartigen Schicht stehenden sauren Flüssigkeit bei der Destillation zurückbleibt. Beide scheinen durchaus identisch zu sein und ich habe sie gewöhnlich vereinigt, um daraus das flüchtige Product zu erhalten. Oft bildet letzteres keine Krystalle im Halse der Retorte, sondern es geht in Gestalt einer dicken Flüssigkeit, gemengt mit Nebenproducten von der Zersetzung des Alkohols, in die Vorlage über. Bringt man dieses halbflüssige Destillat an die Luft, so effloresciren daraus weisse Nadeln, die den erwähnten im Halse der Retorte abgesetzten ganz gleich sind. Es ist mir nicht möglich ge-

wesen, den Körper, welcher die erwähnten Krystalle bildet, in grösseren Mengen rein zu erhalten. So weit ich ihn habe untersuchen können, ähnelt er in seinen Eigenschaften so vollkommen dem Chlorindopten, dass man ihn ohne genauere Untersuchung mit diesem verwechseln würde. Man wird jedoch sehen, dass er davon wesentlich verschieden ist. Ich nenne ihn *gechlortes Chlorindopten.*

Um die möglichst grösste Menge des gechlorten Chlorindopten zu erhalten, muss man die harzige Masse so weit erhitzen, dass eine beginnende Zersetzung derselben unvermeidlich ist. Ich habe, da ich kein Mittel fand, die harzige Masse in einem einigermaassen reinen Zustande zu erhalten, auf ihre Untersuchung verzichten müssen. Sie verkohlt sich bei starker Erhitzung unter Entwickelung eines sauren Rauches. Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass diese Substanz identisch ist mit dem Harze, welches sich gleichzeitig mit der Bildung des Chlorisatins und Bichlorisatins bei Einwirkung des Chlors auf Indigblau erzeugt. Es würde dann das Auftreten desselben unter den Producten einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung des Chlorisatins und Bichlorisatins für die schon früher von mir gehegte Vermuthung sprechen, dass bei der Zersetzung des Indigblau's durch Chlor, Harz und Chlorindopten secundäre Erzeugnisse sind. Das gechlorte Chlorindopten steht zu dem Chlorindopten in einem solchen Verhältnisse, dass seine Bildung aus dem Chlorisatin diese Ansicht bestärkt. Wahrscheinlich entsteht zuerst aus dem Chlorisatin und Bichlorisatin, neben dem Chloranil, Chlorindopten und dieses verwandelt sich erst bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in das gechlorte Chlorindopten. Uebrigens scheint der harzige Körper seiner Menge nach das Hauptproduct der Reaction zu sein.

Gechlortes Chlorindopten.

Erwärmt man das Product, welches ich im Vorhergehenden *gechlortes Chlorindopten* genannt habe, im rohen Zustande, worin es noch mit harziger Substanz u. s. w. gemengt ist, in einer Retorte mit Kalilauge, so löst es sich auf und mit dem Wasser geht eine flüchtige feste Substanz in die Vorlage über, die in allen Eigenschaften dem Chlorindatmit überaus ähnlich ist. Ich habe sie in zu kleiner Menge erhalten, um

sie weiter untersuchen zu können. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit giebt beim Erkalten prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, bisweilen von ziemlicher Grösse; bei rascher Abkühlung erstarrt sie zu einem Brei von Krystallnadeln, ganz wie unter gleichen Umständen das chlorindoptensaure Kali. Durch Umkrystallisiren in verdünnter Kalilauge, worin die Krystalle in der Kälte sehr schwer löslich sind, erhält man dieselben rein. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer Säure, welche mit der Chlorindoptensäure die grösste Achnlichkeit hat, aber einen weit höhern Chlorgehalt zeigt, weshalb ich dieselbe *gechlorte Chlorindoptensäure* nennen will. Man erhält sie als weissen flockigen Niederschlag durch Zersetzung der Auflösung des Kalisalzes mit Salzsäure. Ihr Geruch ist dem der Chlorindoptensäure ähnlich, aber angenehmer; mit Wasser destillirt sie über und legt sich im Halse der Retorte oft in langen Nadeln an. Sie scheint schwerer flüchtig zu sein als die Chlorindoptensäure, der sie im Uebrigen, selbst hinsichtlich ihrer Reactionen, so vollkommen gleicht, dass ich, ohne die Analyse angestellt zu haben, sie mit der Chlorindoptensäure für identisch gehalten haben würde.

Diese Uebereinstimmung der Reactionen wird sich aus folgender Vergleichung des Verhaltens ergeben, welches die Auflösungen einiger Salze mit den Lösungen des chlorindoptensauren Kali's und des Kalisalzes der gechlorten Chlorindoptensäure zeigen.

Gechlortes chlorindoptensaures Kali	giebt mit:	*Chlorindoptensaures Kali*
	Chlorbaryum	
weisse flockige Fällung;		desgl.
	Quecksilberchlorid	
gelblich-weisse flockige Fällung;		desgl.
	salpetersaurem Quecksilberoxydul	
weisse flockige Fällung;		desgl.
	salpetersaurem Silberoxyd	
citronengelben Niederschlag;		desgl.
	schwefelsaurem Kupferoxyd	
dunkel purpurviolette Fällung;		desgl.
	essigsaurem Bleioxyd	
weissen Niederschlag;		desgl.

Salpetersaures Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenalaun geben mit beiden Salzen weisse, wenig in's Bräunliche geneigte, salpetersaures Nickeloxyd und salpetersaures Kobaltoxyd grünliche und röthliche Fällungen. Magnesia- und Kalksalze sind ohne Wirkung.

Dieser grossen Uebereinstimmung ungeachtet zeigt sich die Zusammensetzung der gechlorten Chlorindoptensäure von der der früher beschriebenen Chlorindoptensäure ganz verschieden.

Ich bediente mich zur Analyse des Silbersalzes. Reines Kalisalz wurde, nachdem es lange Zeit an der Luft gelegen hatte, um alles etwa anhängende freie Kali mit Kohlensäure zu sättigen, in Alkohol gelöst und in die mit Wasser verdünnte Lösung salpetersaures Silberoxyd eingetröpfelt. Der gelbe Niederschlag wurde bei 110° getrocknet.

1) 0,321 Gr., mit kohlensaurem Natron geglüht, gaben

0,102 Gr. Silber = 34,12 Oxyd
0,607 — Chlorsilber = 46,64 Chlor;

0,415 Gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,302 Kohlensäure = 20,12 Kohlenstoff
0,006 Wasser = 0,16 Wasserstoff.

2) 0,451 Gr. von einer andern Bereitung, bei welcher das zu dem ersten Versuche benutzte Kalisalz nochmals umkrystallisirt worden war, gaben:

0,140 Silber = 33,34 Procent Oxyd
0,859 Chlorsilber = 46,98 — Chlor;

0,223 Gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,162 Gr. Kohlensäure = 20,08 Procent

und eine kaum sichtbare Spur Wasser, die nicht gewogen wurde.

Die Resultate dieser sehr genau mit einander übereinstimmenden Versuche treffen am nächsten mit dem Atomverhältnisse $C_{12}\ Cl_9\ \dot{A}g$ zusammen, welches fordert:

Kohlenstoff	21,0
Chlor	45,6
Silberoxyd	33,2.

Indessen ist der gefundene Chlorgehalt höher, der Kohlenstoffgehalt niedriger, und ich halte für wahrscheinlich, dass die richtige Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}\ Cl_{10}\ \dot{A}g$ ausgedrückt wird, wonach die gechlorte Chlorindoptensäure

C_{12} Cl_{10} von der Chlorindoptensäure C_{12} Cl_6 H_4 sich dadurch unterscheiden würde, dass 4 At. Wasserstoff der letzteren durch 4 At. Chlor ersetzt wären, und zwar ganz im Sinne der Dumas'schen Substitutionstheorie ohne Veränderung in den wesentlichsten Eigenschaften.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{12} =	917,22	20,02	20,12	20,08
Cl_{10} =	2213,25	48,30	46,64	46,98
Ȧg =	1451,61	31,68	34,12	33,34
	4582,08	100,00	100,88	100,40.

Der Unterschied zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen erscheint auf den ersten Anblick sehr gross; wenn man indessen die enorme Differenz zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffes und des Chlors berücksichtigt, so überzeugt man sich leicht, dass schon eine kleine Einmengung von Chlorindoptensäure hinreichen würde, die Abweichung zwischen der Berechnung und den Versuchen zu erklären. In der That wurden bei der ersten Analyse 0,006 Gr. Wasser = 0,16 Procent Wasser gefunden. Bei der zweiten wurde das Chlorcalciumrohr, weil die erhaltenen Spuren von Wasser offenbar als unwesentlich betrachtet werden konnten, nicht gewogen. Nimmt man an, dass die im ersten Versuche gefundene kleine Wasserstoffmenge wirklich der Mischung des untersuchten Silbersalzes angehört habe, so würde sie darauf führen, dass das Präparat ¼ Atom chlorindoptensaures Silberoxyd enthalten habe. In der That ist die procentische Zusammensezzung eines Gemenges aus 3 At. Silbersalz der gechlorten Chlorindoptensäure mit 1 At. chlorindoptensaurem Silberoxyd folgende:

		(Gef.)
Kohlenstoff	21,0	20,10
Wasserstoff	0,14	0,16
Chlor	45,6	46,7
Silberoxyd	33,2	33,7,

was mit den gefundenen Zahlen, die ich der Vergleichung wegen daneben gesetzt habe, nahe genug übereinstimmt.

Mangel an Material hat mich verhindert, die Frage durch weitere Versuche zu entscheiden. Ich will jedoch bei dieser Gelegenheit einen Versuch erwähnen, den ich anstellte, um

mir aus einem kleinen Vorrathe von Chlorindoptensäure, der von meinen früheren Versuchen übrig geblieben war, durch Einwirkung von Chlor gechlorte Chlorindoptensäure darzustellen. Ich löste zu diesem Behufe die Säure in schwerem Salzäther auf, den ich als Nebenproduct erhalten hatte, und leitete einen Tag lang Chlor durch die Lösung. Die Entwickelung von Salzsäure war dabei so gering, dass sie von dem durch die Flüssigkeit entweichenden Chlor gänzlich verdeckt wurde und es also an jeder Anzeige fehlte, nach welcher man sich bei Unterbrechung der Operation hätte richten können. Als ich glaubte, dass die Einwirkung des Chlors vollendet sei, zerlegte ich die Flüssigkeit mit Kali, dampfte zur Trockne ab, zersetzte den Rückstand mit Salzsäure, verwandelte die erhaltene Säure in Kalisalz und stellte mit dieser das Silbersalz dar.

0,096 Gr. desselben gaben, mit kohlensaurem Kali geglüht:

0,032 Silber = 35,7 Silberoxyd
0,166 Chlorsilber = 42,6 Chlor.

Wenn auch die geringe Menge von Substanz, welche zu dem Versuche angewandt wurde, keine sehr grosse Schärfe der Bestimmungen zuliess, so zeigt der Versuch doch hinreichend, dass die Chlorindoptensäure unter dem Einflusse des Chlors in gechlorte Chlorindoptensäure umgewandelt werden kann. Offenbar hatte die Einwirkung nur nicht lange genug gedauert, um die Umwandlung vollständig zu bewirken.

Chloranil.

Dieser Körper bleibt zurück, wenn die durch die Einwirkung des Chlors auf die weingeistige Lösung des Chlorisatins oder Bichlorisatins entstehende ölige Flüssigkeit in kaltem Alkohol gelöst wird.

Um ihn zu reinigen, wird er zuerst, zur Abscheidung von vielleicht noch anhängendem Salmiak, mit Wasser gewaschen und darauf entweder in siedendem Alkohol gelöst, woraus er beim Erkalten krystallisirt, oder der Sublimation unterworfen. Letzteres ist vorzuziehen, da einmaliges Umkrystallisiren in Alkohol nicht hinreichend ist, um das Product vollkommen rein zu erhalten. Sublimirt man das aus Alkohol krystallisirte Chloranil, so hinterlässt es immer einen kleinen kohligen Rückstand, was bei dem durch Sublimation erhaltenen nicht der Fall ist.

Das Chloranil bildet blassgelbe Schüppchen von metallischem Perlmutterglanz. Langsam erhitzt, sublimirt es vollständig, ohne zu schmelzen und einen Rückstand zu hinterlassen. Werden dagegen grössere Mengen desselben schnell erhitzt, so schmilzt ein Theil der Substanz zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, geräth in's Kochen und erleidet dabei eine theilweise Zersetzung, so dass ein kohliger Rückstand bleibt. Die Farbe des Dampfes ist gelb. Bei langsamer Sublimation gewähren die sich daraus absetzenden schillernden Blättchen im Sonnenlichte einen sehr schönen Anblick. Sind die Wände des Gefässes, worin man die Sublimation vornimmt, sehr heiss, so setzt sich das Sublimat flüssig ab und erstarrt beim Erkalten zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse. Um das durch Sublimation gereinigte Product von anhängenden Spuren empyreumatischer Substanzen zu trennen, wird es mit kaltem Alkohol gewaschen.

Das Chloranil ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol. In siedendem Alkohol löst es sich mit blassgelber Farbe auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden irisirenden Blättchen, die denen des Jodbleies sehr ähnlich, aber von hellerer Farbe sind. Die Lösung ist ohne Reaction auf die Pflanzenfarben. Die Mutterlauge, woraus das Chloranil krystallisirt ist, enthält kaum Spuren davon aufgelöst. Sie färbt sich beim Stehen unter Zutritt der Luft allmählig röthlich-violett. Durch Salpetersäure wird das Chloranil selbst im Sieden nicht verändert, eben so wenig wirken Schwefelsäure und Salzsäure darauf ein. Von der Wirkung der Alkalien auf dasselbe wird später die Rede sein.

Das Chloranil besteht aus Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff. Bei dem Versuche, einen etwaigen Stickstoffgehalt zu bestimmen, wurde nur $\frac{1}{2}$ Cb.C. Gas erhalten.

Ich habe ziemlich zahlreiche Analysen des Chloranils von mehreren Bereitungen angestellt, leider aber fand ich später, dass das zu den meisten derselben verwandte, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Product noch nicht vollkommen rein war, sondern beim Sublimiren einen kleinen kohligen Rückstand gab. Glücklicherweise ist jedoch der erhaltene Kohlenstoffüberschuss nicht so bedeutend, als dass er auf die Berechnung der Formel von Einfluss hätte sein können. Uebrigens habe ich die zuerst gefundene Zusammensetzung durch die mit

der grössten Sorgfalt ausgeführte Analyse eines durch Sublimation gereinigten Productes bestätigt. Ich führe einen Theil der folgenden Resultate besonders deshalb an, um die Identität des aus Chlorisatin und Bichlorisatin gewonnenen Chloranils darzuthun.

a) *Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigtes Chloranil.*

1) 0,213 Gr., aus Bichlorisatin bereitet, mit chroms. Bleioxyd verbrannt, gaben 0,238 Kohlens. = 30,89 C.
Es erschien kein Wasser.

0,336 Gr. derselben Substanz gaben, mit Kalk geglüht u. s. w., 0,783 Chlorsilber = 57,50 Chlor.

2) 0,176 Gr., aus Chlorisatin bereitet, gaben 0,196 $\ddot{C}$ = 30,78 C;
0,381 — gaben 0,894 Chlorsilber = 57,89 Cl.

3) 0,310 Gr., aus einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin bereitet, gaben 0,346 $\ddot{C}$ = 30,86 C.

4) 0,286 Gr. derselben Subst. gaben 0,311 $\ddot{C}$ = 30,06 C *);
0,243 — gaben 0,571 Chlorsilber = 57,97 Cl.

5) 0,472 — mit $\dot{C}u$ gaben 0,520 Kohlens. = 30,46 C;
0,566 — gaben 1,321 Chlorsilber = 57,56 Cl.

b) *Durch Sublimation gereinigtes Chloranil.*

0,280 Gr. gaben 0,302 Kohlens. = 29,82 C;
0,405 — — 0,948 Chlorsilber = 57,74 Cl.

Wenn man berücksichtigt, dass die Versuche 1—5 mit einem Präparate angestellt wurden, welches beim Sublimiren einen kleinen kohligen Rückstand hinterliess, und dass sie jedenfalls einen Kohlenstoffüberschuss liefern mussten, so ergiebt sich aus denselben die Formel:

		In 100 Th.	Gefundenes Mittel:	
			sublim. Chloranil	aus Alk. kryst.
C_6	= 458,61	= 29,70	29,82	30,63
Cl_4	= 885,30	= 57,34	57,74	57,60
O_2	= 200,00	= 12,96	12,44	11,77
		100,00	100,00	100,00.

*) Von Marchand analysirt.

Diese Formel wird übrigens durch die Zusammensetzung der aus dem Chloranil entstehenden Producte auf das Vollkommenste bestätigt.

Chloranilsäure.

Das Chloranil löst sich in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen sehr leicht mit purpurrother Farbe auf. Aus der Auflösung schiessen beim Erkalten bräunlich-purpurrothe sehr glänzende Prismen an, welche das Kalisalz einer neuen Säure sind, die ich *Chloranilsäure* nennen will.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Sättigungscapacität der Chloranilsäure wandte ich das Silbersalz an. Man erhält dasselbe beim Vermischen einer Auflösung des chloranilsauren Kali's mit salpetersaurem Silberoxyd als rothbraunen pulverigen Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig mit röthlicher Farbe löslich ist. Die Neutralität der Flüssigkeit änderte sich durch die Ausfällung des Silbersalzes durchaus nicht.

1) 0,571 Gr. des Silbersalzes lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,361 Kohlensäure und 0,010 Wasser und Chlorkupfer;

0,478 Gr., mit Salzsäure befeuchtet und erhitzt, hinterliessen 0,321 Chlorsilber.

2) 0,587 Gr., mit kohlensaurem Kali geglüht, hinterliessen nach dem Auswaschen der geglühten Masse und Glühen des Rückstandes 0,301 Silber.

Die vom Silber und der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab 0,396 Chlorsilber.

3) 0,987 Gr. von einer andern Bereitung gaben bei der Verbrennung 0,623 Kohlensäure und 0,008 Wasser und sublimirtes Chlorkupfer;

0,354 Gr. gaben ferner 0,181 Silber.

Diese Versuche, besonders der letzte, wobei eine grosse Menge von Substanz angewandt wurde, beweisen, dass das Salz keinen Wasserstoff enthält und dass die wasserfreie Chloranilsäure nach der Formel $C_6Cl_2O_3$ zusammengesetzt ist, wie folgende Vergleichung zeigt:

			Gef.			
	In 100 Th.		1.	2.	3.	Mittel.
C_6 =	458,61	17,30	17,46		17,45	17,40
Cl_2 =	442,65	16,68		16,64		16,64
O_3 =	300,00	11,30				11,24
$\dot{A}g$ =	1451,61	54,72	54,33	54,93	54,91	54,72
		100,00				100,00.

Der Vorgang bei der Bildung der Chloranilsäure besteht also darin, dass 1 Atom Chloranil $= C_6Cl_4O_2$ die Hälfte seines Chlorgehaltes an 1 At. Kali abgiebt, um damit Chlorkalium zu bilden, während der Sauerstoff des Kali's mit den übrigen Bestandtheilen des Chloranils zusammentritt.

$$C_6Cl_4O_2 - Cl_2 + O$$
$$= C_6Cl_2O_3.$$

Diese Zersetzung ist ganz entsprechend der Zerlegung des Chlorbenzoyls mit Kali in Benzoësäure und Chlorkalium, mit dem Unterschiede, dass hier auch das Radical, als dessen Oxyd wir die Chloranilsäure betrachten können, Chlor enthalten muss. Betrachten wir die Verbindung $C_6Cl_2O_2$ als ein zusammengesetztes Radical und nennen dasselbe *Chlorindyl*, so haben wir:

$C_6Cl_2O_2 + Cl_2$ Chlorindylchlorür = Chloranil,
$C_6Cl_2O_2 + O$ Chlorindyloxyd = Chloranilsäure.

Chloranilsaures Kali. Dieses Salz scheidet sich beim Erkalten der Lösung des Chloranils in verdünnter Kalilauge so vollständig in Krystallen aus, dass die Mutterlauge nur blassröthlich oder bräunlich gefärbt bleibt. Sie enthält in diesem Falle nur Chlorkalium und freies Kali. Beim Vermischen derselben mit Salzsäure entsteht keine Fällung. Wendet man dagegen zur Auflösung des Chloranils eine sehr concentrirte Kalilauge an, so scheint ein Theil des Chloranils eine weitere Zersetzung zu erleiden. Die Auflösung erscheint dann braunroth, sie setzt nur wenig chloranilsaures Kali ab und die Mutterlauge bleibt nach Abscheidung des Salzes dunkel gefärbt. Sie giebt jedoch mit Säuren keinen Niederschlag.

Das chloranilsaure Kali wird durch Umkrystallisiren in Wasser, worin es jedoch in bei weitem grösserer Menge gelöst bleibt als in der alkalischen Mutterlauge, gereinigt. Die

zerriebenen Krystalle verlieren, bei 100° getrocknet, kein Wasser.

1) 0,485 Gr., mit Salzsäure erhitzt, lieferten 0,236 Chlorkalium;
0,512 — gaben 0,445 Kohlensäure, 0,037 Wasser.
2) 0,280 —*) — 0,244 — 0,025 —

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

			Gef.	
		Ber.	1.	2.
C_6	= 458,61	24,07	24,03	24,09
Cl_2	= 442,65	23,25		
H_2	= 12,48	0,66	0,80	0,98
O_4	= 400,00	21,03		
$\dot{K}$	= 589,92	30,99	30,77	
		100,00.		

Das Salz enthält demnach bei 100° noch 1 At. Krystallwasser und seine Formel ist $C_6Cl_2O_3 + \dot{K} + H_2O$.

Auf einem Platinbleche erhitzt, brennt das chloranilsaure Kali mit einer kleinen Detonation unter Ausstossung purpurfarbener Dämpfe ab. In Wasser und Alkohol ist das Salz mit purpurrother, in's Violette geneigter Farbe löslich.

Die wässerige Lösung des chloranilsauren Kali's giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge. Durch Vermischen derselben mit *Chlorbaryum* erhält man einen rehbraunen schuppig-krystallinischen, seidenartig glänzenden Niederschlag von chloranilsaurem Baryt. Dieser ist in siedendem Wasser fast ganz unlöslich, beim Erhitzen nimmt das krystallinische Ansehen desselben zu. *Essigsaures Bleioxyd* giebt einen braunen, *schwefelsaures Kupferoxyd* einen grünlich-braunen Niederschlag. *Quecksilberchlorid* bewirkt keine Veränderung, *salpetersaures Quecksilberoxydul* aber giebt einen gelbbraunen Niederschlag. *Salpetersaures Eisenoxyd* giebt eine schwärzliche Trübung; Eisenoxydul - Nickeloxyd und Kobaltoxydsalze bewirken keine Fällung. Das Silbersalz wurde schon früher erwähnt.

Chloranilsäurehydrat. Essigsäure bewirkt in der Auflösung des chloranilsauren Kali's keine Veränderung, selbst in der

*) Von Marchand analysirt.

dehitze findet keine Einwirkung statt. Versetzt man dage-
n die wässerige Auflösung des Kalisalzes in der Kälte mit
zsäure oder Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit sogleich
hlich-gelb, und es scheiden sich nach einigen Augenblicken
hlich-weisse, glimmerartig glänzende Schüppchen aus, welche
ch dem Abfiltriren, in Masse gesehen, mennigroth erscheinen.
trachtet man die abfiltrirten Schüppchen, welche wasserhal-
e Chloranilsäure sind, unter der Loupe, so sieht man röth-
he Körner zwischen den helleren Schüppchen eingemengt,
elche vielleicht durch einen andern Wassergehalt sich von
n hellen Blättchen unterscheiden. Setzt man zu der Lö-
ng des chloranilsauren Kali's mehr Salzsäure oder Schwefel-
ure, als zur Ausfällung der Säure erforderlich ist, und er-
ärmt die Flüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten die
loranilsäure, je nach der Schnelligkeit der Abkühlung, ent-
eder in mennigrothen krystallinischen Körnern oder in schma-
n gelbrothen Blättchen von starkem halbmetallischem Glanze
. Die auf diese Weise erhaltene krystallisirte Chloranilsäure
st sich in reinem Wasser mit sehr schöner violettrother Farbe
f. Durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, besonders
hnell unter Mitwirkung der Wärme, wird die Auflösung so-
eich wieder entfärbt und die Chloranilsäure ausgeschieden.
lpetersäure entfärbt die Lösung unter starkem Aufbrausen und
ntwickelung eines farblosen Gases, wobei die Chloranilsäure
rstört wird. In einem Röhrchen erhitzt, sublimirt die Chlor-
ilsäure zum Theil unverändert, der grösste Theil aber bräunt
ch und wird zersetzt. Die Zusammensetzung der krystalli-
rten Chloranilsäure wurde durch die Analyse einer in rothen
örnern krystallisirten, durch Behandlung des aufgelösten Ka-
alzes mit Schwefelsäure in der Siedehitze erhaltenen Probe
1), so wie durch die einer in Blättern krystallisirten (2) be-
immt, deren Ursprung ich später angeben werde.

1) 0,322 Gr., *) verloren, bei 115° getrocknet, 0,023 Wasser = 7,14 Procent;

0,3505 — der getrockneten S. gaben 0,0325 Wasser und 0,443 Kohlensäure.

*) Von Marchand analysirt.

2) 0,303 Gr., bei 125° getrocknet, gaben 0,030 Wasser und 0,386 Kohlensäure;
0,056 — gaben 0,076 Chlorsilber.

	Ber.		Gef. 1.	2.	Mittel.
C_6	458,61	34,90	34,95	35,22	35,08
Cl_2	442,65	33,69	—	33,48	33,48
H_2	12,48	0,95	1,02	1,09	1,05
O_4	400,00	30,46			30,39
	1313,74	100,00			100,00.

Die krystallisirte Säure enthält ausserdem noch 1 At. Wasser (ber. 7,8 Procent), welches bei 115° entweicht, und ist demnach $C_6Cl_2O_3 + 2H_2O$.

Um für die oben aufgestellte Ansicht, nach welcher man die Chloranilsäure als das Oxyd, das Chloranil aber als das Chlorür eines zusammengesetzten Radicals $C_6Cl_2O_2$ betrachten kann, weitere Belege zu erhalten, suchte ich noch andere Verbindungen dieses hypothetischen Radicals hervorzubringen. Jod- und Bromkalium, mit Chloranil und Wasser gekocht, gaben keine Einwirkung. Eben so wenig gelang es, eine Cyanverbindung durch Erhitzen von Chloranil mit Cyanquecksilber zu erhalten; das Chloranil sublimirt aus dem Gemenge, ehe das Cyanquecksilber darauf einwirkt. Am entscheidensten würde die Hervorbringung eines Schwefelchlorindyls gewesen sein. Ich suchte diese Verbindung durch die Einwirkung von Schwefelkalium auf Chloranil zu erhalten. Das Chloranil löst sich in einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (durch Reduction von schwefelsaurem Kali mit Wasserstoffgas erhalten) beim Erwärmen leicht zu einer gelben Flüssigkeit auf, die aber beim Zutritt der Luft sehr schnell sich röthet, dann braun und zuletzt schwarz und undurchsichtig wird, unter Absatz eines schwarzen körnigen Pulvers, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und an der Luft unter Entwickelung von schwefliger Säure und mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes verbrennt, also eine Kaliverbindung zu sein scheint. Bei einem Versuche zeigte der nach dem Eintrocknen der oxydirten Flüssigkeit gebliebene schwarze Rückstand, beim Uebergiessen mit Wasser, metallisch glänzende Blättchen.

Versetzt man die gelbe Lösung des Chloranils in Schwe-
lkalium sogleich und bei möglichst abgehaltener Luft mit
lzsäure, so scheidet sich ein gelbweisser, nach dem Trock-
n schwefelgelber Niederschlag aus, den ich für die gesuchte
erbindung hielt. Er löste sich in Alkohol und Aether, so
ie in Kalilauge, in letzterer mit rothbrauner Farbe, auf. In
nem Röhrchen erhitzt, gab er ein farbloses Sublimat in Na-
ln und schmalen Blättchen, während der grösste Theil
hmolz und sich mit Entwickelung von schwefliger Säure zer-
tzte.

Da das Einfach-Schwefelkalium immer kleine Mengen ei-
r höhern Schwefelungsstufe enthält und deshalb bei der Zer-
tzung desselben mit Säuren etwas Schwefel frei wird, so
usste das erhaltene Präparat etwas freien Schwefel enthalten.
m es davon zu befreien, wurde es mit Schwefelkohlenstoff di-
rirt, worin sich indessen ein grosser Theil desselben auflöste.

0,433 Gr. des Rückstandes wurden mit kohlensaurem Ba-
t und Salpeter geglüht und lieferten:

0,256 schwefelsauren Baryt = 8,1 p. C. Schwefel,
0,910 Chlorsilber = 51,8 — Chlor.

Diesen Resultaten zufolge konnte der Körper nicht die ge-
chte Verbindung sein, da diese, nach der Formel $C_6Cl_2O_2S_2$
erechnet, über 26 p. C. Schwefel voraussetzt.

Eine ähnliche Reaction, wie das Einfach-Schwefelkalium,
iebt auch das Fünffach-Schwefelkalium. Chloranil löst sich in
iner Lösung von gewöhnlicher Schwefelleber mit gelber Farbe
uf, und diese Lösung durchläuft an der Luft, während sie
ugleich Schwefel absetzt, alle Nüancen von Roth, vom hel-
n Gelbroth bis zum tiefsten Purpurroth, worauf sie unter Ab-
tz eines unauflöslichen Körpers schwarz und undurchsichtig
ird. Die Röthung ist in diesem Falle weit schöner als bei
nwendung von Einfach-Schwefelkalium.

Chloranilammon.

Wird die so eben beschriebene freie Chloranilsäure in
rwärmtem Ammoniak aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten
er Lösung ein Ammoniaksalz, welches im Aeussern so wie
seinem übrigen Verhalten dem Kalisalze sehr ähnlich, nur
on etwas dunklerer Farbe als jenes ist. Es löst sich in Was-

ser mit purpurrother Farbe auf. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so wird sie sogleich röthlich-gelb und es scheidet sich krystallisirte Chloranilsäure daraus ab. Dieses Salz ist ohne Zweifel neutrales chloranilsaures Ammoniak, nach der Formel $C_6Cl_2O_3 + N_2H_8O$ zusammengesetzt.

Ganz von diesem Ammoniaksalze verschieden ist das Product, welches durch directe Einwirkung des Ammoniaks auf Chloranil erhalten wird und welches ich, mit Beziehung auf seine Zusammensetzung, *Chloranilammon* nennen will.

Erwärmt man Chloranil mit wässerigem Ammoniak, so löst sich dasselbe langsam, ohne Gasentwickelung, zu einer tief blutrothen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Erkalten oder nach vorsichtigem Abdampfen kleine flache Nadeln von kastanienbrauner Farbe und ziemlich starkem Glanze anschiessen. War die Auflösung sehr concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten ganz zu einem verworrenen Gewebe dieser Krystalle, von dem sich die Mutterlauge durch Fliesspapier sehr leicht entfernen lässt. Diese Krystalle sind das *Chloranilammon.*

1) 0,927 Gr. krystallisirtes Chloranilammon gaben, bei 120° getrocknet, 0,247 Wasser = 26,64 Procent;
0,503 — bei 130° getrocknet, verloren 0,135 Gr. = 26,83 Wasser;
0,301 — getrocknetes Chloranilammon, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:
0,076 Wasser
0,360 Kohlensäure;
0,376 — gaben ferner 36,5 Cb. C. Stickgas bei 6° C. und 0,751 M. B. = 35,2 Cb. C. bei 0°, Trockenheit und 0,760 M. B.

2) 0,247 Gr. getrocknetes Chloranilammon gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:
0,062 Wasser
0,295 Kohlensäure;
0,104 — gaben, mit Kalk geglüht, 0,133 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des getrockneten Chloranilammons:

		Ber.	Gef. 1.	2.
C_6 =	458,61	32,40	33,07	33,05
Cl_2 =	442,65	31,26		31,62
H_6 =	37,44	2,64	2,80	2,78
N_2 =	177,04	12,50	11,86	
O_3 =	300,00	21,20		
	1415,74	100,00.		

Hiernach enthält das Chloranilammon die Elemente von 1 At. wasserfreier Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak $C_6Cl_2O_3 + N_2H_6$. Der Wassergehalt des krystallisirten Chloranilammons beträgt zwischen 4 At. (24,1 Procent) und 5 At. (28 Procent); da die Verbindung vor dem Trocknen nicht von der hygroskopischen Feuchtigkeit befreit worden war und ihr vielleicht noch Spuren der Mutterlauge anhingen, so verdient die Annahme von 4 At. Wasser unstreitig den Vorzug.

Sowohl aus der Zusammensetzung, als aus dem Verhalten des Chloranilammons geht hervor, dass dasselbe nicht als ein Ammoniaksalz im gewöhnlichen Sinne betrachtet werden kann; es verhält sich zum chloranilsauren Ammoniak, wie das von H. Rose entdeckte Sulphat-Ammon zum schwefelsauren Ammoniak. Das Chloranilammon bietet als das erste Beispiel der Verbindung einer wasserfreien organischen Säure mit wasserfreiem Ammoniak ein besonderes Interesse dar.

Das Chloranilammon löst sich in Wasser, reichlicher in der Wärme als in der Kälte, mit purpurrother Farbe auf. In einer kalten verdünnten Lösung wird durch Säuren weder ein Niederschlag, noch eine merkliche Veränderung der Farbe hervorgebracht, wodurch sie sich auf das Bestimmteste von einer Auflösung des chloranilsauren Ammoniaks unterscheidet. Ich werde sogleich auf die Veränderungen zurückkommen, welche das Chloranilammon durch die Einwirkung der Säuren bei höherer Temperatur erleidet.

Kali zersetzt die Verbindung langsam und bildet chloranilsaures Kali, das sich allmählig in Krystallen ausscheidet. In sehr niedriger Temperatur bemerkt man beim Zusammenbringen der Lösung mit Kali keinen Ammoniakgeruch, und die Flüssigkeit verändert ihr Ansehen nicht; allein nach einigen Stunden

zeigen die entstandenen Krystalle von chloranilsaurem Kali die erfolgte Zersetzung an.

Die Lösung des Chloranilammons giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche zum Theil denen, die das chloranilsaure Kali giebt, ähnlich, aber von denselben doch wesentlich verschieden sind. Sie kommen ganz mit denen überein, welche die Verbindung liefert, die ich im Folgenden unter dem Namen Chloranilam beschreiben werde.

Auf einem Platinbleche erhitzt, stösst das Chloranilammon einen purpurrothen Rauch aus und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. In einem Röhrchen erhitzt, giebt es anfangs eine Spur eines violetten Sublimats, dann einen weissen Beschlag, das meiste bräunt sich und verkohlt.

Chloranilam.

Verdünnte Auflösungen des Chloranilammons erleiden, wie ich angegeben habe, durch Zusatz von Säuren, wenn dieselben nicht, wie die Salpetersäure, zerstörend wirken, keine sichtbare Veränderung. Salpetersäure färbt die Lösung gelbroth, scheidet aber nichts daraus ab. Essigsäure ist auf eine kalt gesättigte Lösung ohne alle Wirkung. Vermischt man aber eine gesättigte Lösung von Chloranilammon mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so nimmt sie eine mehr in's Violette gehende Farbe an, was man besonders beim unmittelbaren Uebersättigen einer Auflösung von Chloranil in Ammoniak bemerkt, und nach dem Erkalten findet man in der Lösung tiefschwarze Nadeln von ausgezeichnetem Demantglanze angeschossen, die oft eine Länge von mehreren Zollen erreichen. Diese sind das *Chloranilam.* Zwischen den Krystallen findet man gewöhnlich eine kleine Menge eines bräunlichen Pulvers eingemengt, das besonders dann sich einzufinden scheint, wenn sich die Mischung der Chloranilammonlösung mit Salzsäure stark erhitzt hatte und dabei dem Zutritte der Luft ausgesetzt war. Um die Krystalle zu reinigen, braucht man sie nur nach dem Auspressen in möglichst wenig siedendem Wasser aufzulösen, woraus die Substanz beim Erkalten in glänzenden Prismen anschiesst, die jedoch nicht leicht wieder die Länge und Schönheit der ursprünglich in der sauren Mutterlauge gebildeten Krystalle erhalten. Das Chloranilam ist schwerer löslich in Wasser als das

Chloranilammon. Man kann deshalb aus der Mutterlauge, aus welcher sich das Chloranilammon abgesetzt hat, durch Zusatz von Salzsäure noch beträchtliche Mengen von Chloranilam gewinnen. Dagegen lässt sich aus der sauren Mutterlauge das noch zurückgebliebene Chloranilam durch Abdampfen nicht gewinnen. Das Chloranilam wird durch fortgesetztes Erhitzen mit Säuren zersetzt, und hat dabei die Luft Zutritt, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut und es setzt sich ein bräunliches Pulver ab, dem gleich, welches sich zwischen den Krystallen fand. Aus diesem Grunde muss man bei der Darstellung des Chloranilams möglichst alle Erhitzung vermeiden. Stellt man das Chloranilam in grösserer Menge unmittelbar aus der ammoniakalischen Lösung des Chloranils dar, so muss diese während der Uebersättigung mit Salzsäure beständig durch Eintauchen des Gefässes in Wasser kalt gehalten und ihr nach jedesmaligem Zusatze von Säure Zeit zum Erkalten gelassen werden. Das Chloranilam scheidet sich dann sofort in kleinen haarförmigen Krystallen aus, die kaum mit Spuren des braunen Pulvers verunreinigt sind. Nach der Entfernung der sauren Mutterlauge durch Auspressen kann man sie in heissem Wasser lösen und die Lösung kochen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Aus der sauren Mutterlauge kann man durch Verdunstung im luftleeren Raume noch eine kleine Menge von Chloranilam erhalten, indessen ist die Ausbeute zu gering, um der Mühe zu lohnen. Auch durch Schütteln mit Aether, worin das Chloranilam löslich ist, lässt sich ihr der noch aufgelöste Antheil entziehen. Die Mutterlauge scheint, ausser etwas Chloranilam, Salmiak und überschüssiger Säure, so wie einer kleinen Menge durch Zersetzung von Chloranilam entstandener Chloranilsäure, keinen andern Körper zu enthalten.

Zerrieben erscheint das Chloranilam als ein dunkel-violettes Pulver, das beim Erhitzen bis 100° unter Verlust von Wasser heller wird. In einem Röhrchen über der Spirituslampe erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil des Chloranilams scheinbar unverändert, bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich daraus ein gelber und brauner sauer reagirender Dampf und es bleibt endlich eine kohlige Masse zurück. In Wasser und Alkohol löst sich das Chloranilam mit violettrother Farbe auf, und zwar reichlicher in der Wärme als in der Kälte.

Die Zusammensetzung des Chloranilams steht in einer sehr einfachen Beziehung zu der des Chloranilammons. Beim Trocknen geben die Krystalle Wasser und es ist sehr schwer, ihnen die letzten Antheile desselben vollständig zu entziehen; die vollständige Austrocknung erfolgt erst bei einer Temperatur, wobei das Chloranilam zu sublimiren beginnt.

0,339 Gr.	lieferten	bei	130°	0,065 Wasser	=	19,17	Procent.
0,401	—	—	—	0,076 —	=	18,95	—
1,043	—	—	140°	0,191 —	=	18,31	—
0,989	—	—	100°	0,181 —	=	18,30	—
0,327	—	—	155°	0,065 —	=	19,86	—
				im Mittel		18,92	Procent.

1) 0,351 Gr. getrocknetes Chloranilam*), mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,057 Wasser
0,452 Kohlensäure;
0,274 Gr. gaben bei 12° und 0,740 M. B. 17 Cb.C. Stickstoff;
0,429 — — 0,578 Chlorsilber.
2) 0,422 — — 0,530 Kohlensäure
0,070 Wasser;
0,427 — — 28,5 Cb.C. Stickgas bei 0,733 M.B. u. 12°.
3) 0,248 Gr., bis zur beginnenden Sublimation im luftleeren Raume erhitzt, gaben
0,036 Wasser
0,313 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

			Gef.			
		Ber.	1.	2.	3.	Mittel.
C_{12} =	917,22	35,04	35,61	34,74	34,90	35,08
Cl_4 =	885,30	33,83	33,24			33,24
H_6 =	37,44	1,43	1,80	1,84	1,61	1,75
N_2 =	177,04	6,76	7,21	7,60		7,40
O_6 =	600,00	22,94	22,14			22,53
	2617,00	100,00	100,00			100,00.

Die Schwierigkeit einer vollkommenen Austrocknung der krystallisirten Substanz erklärt hinreichend den gefundenen Wasserstoffüberschuss, der übrigens in der letzten Analyse,

*) Von Marchand analysirt.

zu welcher ein bis zur beginnenden Sublimation erhitztes Präparat verwandt wurde, innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenze bleibt. Eben so wenig wird der Stickstoffüberschuss auffallen können, wenn man berücksichtigt, dass die Analysen mit verhältnissmässig sehr kleinen Mengen angestellt werden mussten. Meine ersten Analysen hatten 1,9—2 Procent Wasserstoff gegeben, ich habe dieselben verworfen, weil das dazu verwandte Chloranilam nur bei 100° getrocknet worden war, bei welcher Temperatur es noch Wasser zurückhält. Ein Wasserstoffgehalt von dieser Höhe giebt die Formel $C_{12}Cl_4H_8N_2O_6$, welche keiner Ableitung aus der des Chloranilammons fähig sein würde. Nach der obigen Formel enthält aber das Chloranilam die Elemente von 2 At. wasserfreier Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak. Es sind also dem Chloranilammon durch die Einwirkung der Säure die Elemente von 1 At. Ammoniak entzogen worden.

$$\begin{array}{lcl} \text{2 Chloranilammon} & = & C_{12}Cl_4H_{12}N_4O_6 \\ \text{— 1 At. Ammoniak} & = & H_6\,N_2 \quad = \\ \hline \text{1 At. Chloranilam} & = & C_{12}Cl_4H_6\,N_2O_6. \end{array}$$

Die beiden Verbindungen verhalten sich zu einander wie ein neutrales zu einem sauren Ammoniaksalze. Der Wassergehalt entspricht am nächsten 5 At., wonach er 17,6 Procent betragen müsste. Der gefundene Ueberschuss von 1 Procent erklärt sich leicht aus etwas in den Krystallen eingeschlossener Mutterlauge.

Die wässerige Auflösung des Chloranilams giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche denen des chloranilsauren Kali's ähnlich sind, sich aber in mehrfacher Beziehung verschieden von diesen zeigen. Dagegen stimmen sie in allen Eigenschaften genau mit denen überein, welche das Chloranilammon unter gleichen Umständen giebt. Ich will nur einige dieser Reactionen anführen, welche sowohl für Chloranilammon als Chloranilam ohne allen Unterschied gelten.

Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* entsteht anfangs keine Veränderung, später bildet sich eine grünlich-braune Fällung, mit *essigsaurem Kupferoxyd* entsteht diese sogleich. *Salpetersaures Eisenoxyd* und *salpetersaures Nickeloxyd* geben schwärzliche Trübungen. *Quecksilberchlorid* giebt keinen Niederschlag; *salpetersaures Quecksilberoxydul* aber bewirkt einen

dunkelbraunen Niederschlag, dessen Farbe ganz verschieden von der ist, welche der durch chloranilsaures Kali mit demselben Reagens bewirkte Niederschlag besitzt. *Essigsaures Bleioxyd* giebt eine rothbraune Fällung. *Chlorbaryum* giebt einen hellbraunen, durchaus nicht krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit mit purpurrother Farbe auflöst und sich nach dem Erkalten wieder in braunen, nicht krystallinischen Flocken ausscheidet, wobei jedoch die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt.

Mit *salpetersaurem Silberoxyd* geben die Lösungen des Chloranilammons, so wie des Chloranilams, rothbraune, im höchsten Grade voluminöse Niederschläge, die sich im Ansehen, sowohl im feuchten als trocknen Zustande, sehr vom chloranilsauren Silberoxyde unterscheiden. In der Wärme lösen sich diese Niederschläge vollständig in Wasser auf. Die Flüssigkeiten, aus welchen sie sich abgesetzt haben, bleiben auch bei Ueberschuss von salpetersaurem Silber tief violett gefärbt, was bei der Fällung des chloranilsauren Silberoxyds aus chloranilsaurem Kali nicht der Fall ist. Beim Abdampfen setzten sie von Neuem rothbraune, bisweilen krystallinische Flocken ab. Die Niederschläge sind löslich in Ammoniak, so wie in Essigsäure. Durch Salpetersäure werden sie beim Kochen völlig zersetzt und Chlorsilber daraus abgeschieden.

Ich habe mich bemüht, durch einige Versuche mit dem Silberniederschlage des Chloranilams über die Natur dieser sonderbaren Niederschläge Aufklärung zu erhalten, bin jedoch durchaus zu keinem befriedigenden Resultate gelangt. Alles, was durch meine Versuche bewiesen wird, ist, dass dieselben nicht chloranilsaure Salze sein können.

0,354 Gr. des Silberniederschlages, bei 140° getrocknet, gaben, mit kohlensaurem Natron geglüht, 0,143 Silber = 43,4 Silberoxyd und 0,286 Chlorsilber = 19,93 Procent Chlor;

0,395 Gr. von einer andern Bereitung gaben
0,166 Silber = 45,36 Silberoxyd
0,333 Chlorsilber = 20,77 Procent Chlor;

0,544 Gr. von derselben Bereitung gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,028 Wasser
0,424 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen auf das folgende Verhältniss:

			Gef.
$\dot{A}g$ =	1451,61	45,13	45,36
C_9 =	687,91	21,40	21,5
Cl_3 =	663,97	20,64	20,7
H_2 =	12,50	0,39	0,57
O_4 =	400,00	12,44	
		100,00.	

Diese Uebereinstimmung ist jedoch wahrscheinlich nur zu-
llig, wie folgende Versuche zeigen.

Eine warme Auflösung von Chloranilam wurde mit salpe-
rsaurem Silber gefällt und der entstehende Niederschlag, so
nge die Flüssigkeit noch warm war, abfiltrirt. Nach dem
rkalten schied sich eine neue Portion des Niederschlages in
eutlich krystallinischen Flocken aus, die für sich aufgesam-
elt wurden.

0,576 Gr. des zuerst gefallenen Niederschlages, bei 130°
etrocknet, gaben 0,252 Silber = 47,04 Procent Oxyd
und 0,419 Chlorsilber = 17,9 — Chlor.

0,278 Gr. des später gefallenen krystallinischen Nieder-
chlages gaben 0,095 Silber = 36,7 Procent Oxyd
und 0,233 Chlorsilber = 21,1 — Chlor.

Das letzte Verhältniss nähert sich dem, welches eine Ver-
indung von 2 At. Chloranilsäure mit 1 At. Silberoxyd voraus-
etzen würde. Offenbar waren die früher untersuchten Nieder-
chläge Gemenge verschiedener Verbindungen.

Zu den interessantesten Verhältnissen des Chloranilammons
nd des Chloranilams gehört das Verhalten derselben zu den
lkalien und Säuren. Ich habe schon angeführt, dass das
hloranilammon, mit Kali behandelt, chloranilsaures Kali giebt.
asselbe Verhalten zeigt das Chloranilam. Versetzt man eine
alte Lösung desselben mit Kali, so entwickelt sich zwar nur
in sehr schwacher Ammoniakgeruch und bei 0° ist dieser gar
icht wahrnehmbar, aber nach längerem Stehen bilden sich in
er Flüssigkeit Krystalle von chloranilsaurem Kali. Zwar habe
h das auf diese Weise erhaltene chloranilsaure Kali nicht
nalysirt, es stimmt aber in allen seinen Eigenschaften, na-
entlich in seinem Verhalten gegen Quecksilber-, Silber- und Ba-
ytsalze, so wie gegen Säuren, so vollkommen mit dem auf
ie gewöhnliche Weise erhaltenen chloranilsauren Kali überein

dass man keinen Zweifel an der Identität beider hegen kann. Chloranilammon und Chloranilam werden also durch die Einwirkung der fixen Alkalien schon in der Kälte in Chloranilsäure und Ammoniak zerlegt. Dieser Umstand könnte als ein Beweis betrachtet werden, dass Chloranilammon und Chloranilam wirklich fertig gebildetes Ammoniak enthalten, indessen widerspricht dieser Annahme die Schwierigkeit, mit welcher die Zersetzung beider Verbindungen durch Säuren erfolgt. Ich glaube vielmehr, dass das Kali durch eine Art prädisponirender Verwandtschaft die Bildung von Chloranilsäure aus den Elementen des Chloranilams und Chloranils bedingt.

Salzsäure und Schwefelsäure, in der Kälte mit einer Auflösung von Chloranilam zusammengebracht, bringen keine sichtbare Veränderung hervor. Selbst bei gelindem Erwärmen und nach langem Stehen behält die Flüssigkeit ihre violette Farbe und Durchsichtigkeit. Erhitzt man dagegen die stark angesäuerte Flüssigkeit in einem Gefässe, das den Zutritt der Luft möglichst ausschliesst, z. B. in einem enghalsigen Kolben oder selbst in einem Probirglase, bis zum Sieden, so verliert sie allmählig ihre schöne Farbe und nimmt nach und nach eine helle gelbrothe Farbe an, worauf sich, je nach der Concentration der Auflösung, entweder schon während des Siedens oder erst nach dem Erkalten, glänzende Krystallschuppen aus derselben ausscheiden, die allen ihren Eigenschaften zufolge Chloranilsäure sind. Um hierüber ganz sicher zu sein, unterwarf ich eine Portion der erhaltenen Krystallschuppen der Analyse. Die Resultate derselben sind bei der Zusammensetzung des Chloranilsäurehydrats angeführt und mit 2 bezeichnet worden.

Die Zerlegung des Chloranilams durch Säuren erfolgt um so leichter, je stärker die Säure ist. Essigsäure scheint die Zersetzung gar nicht zu bewirken, selbst nach halbstündigem Sieden mit einem starken Zusatze von concentrirter Essigsäure veränderte sich [illegible]on Lösung des Chloranilams nicht. Beim Sieden einer conce[illegible]ten Auflösung mit $1/6$ bis $1/4$ Schwefelsäure oder Salzsäure [illegible]t in kurzer Zeit eine Veränderung der Farbe ein, die [illegible]sigkeit wird gelbroth und die Schüppchen der Säure zeigen sich, sobald das Sieden etwa 10 Minuten gedauert hat. Hat die Luft zu der Flüssigkeit Zutritt, nimmt man den Versuch z. B. in einer offenen Schale vor, so misslingt er gänz-

lich, die Flüssigkeit verliert ihre rothe Farbe und trübt sich, ohne die glänzenden Blättchen der Chloranilsäure abzusetzen. Nach dem Erkalten findet man die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut überzogen und am Boden eine kleine Menge eines braunen Pulvers abgesetzt, das gewöhnlich nur einzelne Blättchen von Chloranilsäure eingemengt enthält. Beim Abdampfen wird die Flüssigkeit braun und trübe, ohne Säure abzusetzen. Die bei Abschluss der Luft gekochte Flüssigkeit dagegen erscheint nach dem Absetzen der Chloranilsäure kaum gefärbt und scheint durchaus nichts als das Ammoniaksalz der zur Zersetzung angewandten Säure zu enthalten.

Ganz dieselben Erscheinungen wie das Chloranilam liefert auch das Chloranilammon beim Sieden mit Säuren. Die zur Bestimmung des Chlorgehaltes in der oben angeführten Analyse verwandte Chloranilsäure war aus Chloranilammon erhalten. Sie theilte alle Eigenschaften mit der aus dem Kalisalze erhaltenen Chloranilsäure.

Schluss.

Ich fasse zum Schlusse die hauptsächlichsten Resultate der in meiner ersten, so wie in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche über die Zusammensetzung des Indigblau's und die Einwirkung des Chlors auf dasselbe kurz zusammen.

1) Die Zusammensetzung des reinen Indigblau's wird durch die Formel $C_{32}H_{20}N_4O_3$ dargestellt.

2) Durch die Einwirkung des Chlors unter Mitwirkung des Wassers entstehen aus dem Indigblau wenigstens vier verschiedene Producte: 1) *Chlorindopten,* 2) *Chlorisatin,* 3) *Bichlorisatin,* 4) *ein harzartiger Körper.* Zugleich entwickelt sich während der Reaction Salzsäure.

3) Das *Chlorindopten* hat die Zusammensetzung $C_8H_4Cl_4O$. Durch Einwirkung von Kali zerlegt es sich in *Chlorindatmit* $C_{12}H_8Cl_6O_2$ und *Chlorindoptensäure* $C_{12}H_4Cl_6$, die sich sowohl mit Wasser als mit Basen vereinigen kann.

4) Das *Chlorisatin* ist $C_{16}H_8N_2Cl_2O_3$. Durch Behandlung mit Alkalien verwandelt es sich unter Aufnahme von 1 Atom Wasser in *Chlorisatinsäure* $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4$, die jedoch im isolirten Zustande nicht bestehen kann, sondern bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Chlorisatin und Wasser zerfällt. Das

Bleisalz ist zuerst gelb, verwandelt aber seine Farbe, während es in krystallinischen Zustand übergeht, in Scharlachroth.

5) Das *Bichlorisatin*, welches vermöge seiner grössern Löslichkeit in Alkohol vom Chlorisatin getrennt werden kann, besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_8N_2Cl_4O_3$. Unter dem Einflusse der Alkalien verwandelt es sich in *Bichlorisatinsäure* $C_{16}H_{10}N_2Cl_4O_4$, welche erst bei höherer Temperatur in Wasser und Bichlorisatin zerfällt. Das Bleisalz derselben ist gelb und besitzt nicht die Eigenschaft, roth zu werden.

6) Brom reagirt auf das Indigblau ganz dem Chlor entsprechend. Die Producte sind *Bromindopten*, *Bromisatin*, *Bibromisatin* u. s. w.

7) Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak verwandeln das Chlorisatin und Bichlorisatin in neue Körper, indem dieselben 1 Aequivalent Wasserstoff aufnehmen, *Chlorisatyd* $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_3$ und *Bichlorisatyd* $C_{16}H_{10}N_2Cl_4O_3$. Bei $+200°$ zersetzt sich das Chlorisatyd in *Chlorindin* $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$, Chlorisatin und Wasser. Aehnlich verhält sich das Bichlorisatyd. Mit Kali liefern das Chlorisatyd und das Bichlorisatyd Chlorindin oder Bichlorindin und zwei mit der Chlorisatinsäure und der Bichlorisatinsäure isomerische Säuren, *Chlorisatydsäure* oder ᵇ*Chlorisatinsäure* und *Bichlorisatydsäure* oder ᵇ*Bichlorisatinsäure*.

8) Wird die Einwirkung des Chlors auf die Hauptproducte der Zersetzung des Indigblau's weiter fortgesetzt, indem man Chlorisatin oder Bichlorisatin, welche dabei gleiche Producte liefern, in Alkohol auflöst und von Neuem mit Chlor behandelt, so erhält man 3 neue Producte: 1) *gechlortes Chlorindopten*, 2) *Chloranil* und 3) *ein harzartiges Product.*

9) Das *gechlorte Chlorindopten* giebt mit Kali eine Säure, *gechlorte Chlorindoptensäure*, deren Reactionen genau mit denen der Chlorindoptensäure übereinstimmen und deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande $C_{12}Cl_{10}$ zu sein scheint, so dass sie als Chlorindoptensäure betrachtet werden kann, in welcher 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor vertreten sind.

10) Das Chloranil ist $C_6Cl_4O_2$. Durch Behandlung mit Kali verwandelt es sich in eine neue Säure, *Chloranilsäure* $C_6Cl_2O_3$, indem 1 Aeq. seines Chlorgehaltes gegen 1 Aeq. Sauerstoff ausgetauscht wird.

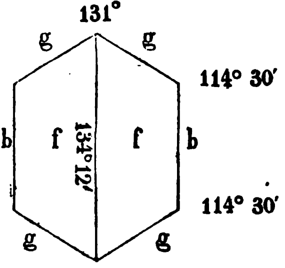
11) Das Chloranil giebt bei Behandlung mit Ammoniak ein vom chloranilsauren Ammoniak verschiedenes Product, das *Chloranilammon* $C_6Cl_2H_6N_2O_3$, welches als Verbindung von wasserfreiem Ammoniak mit wasserfreier Chloranilsäure betrachtet werden kann.

12) Durch Säuren wird das Chloranilammon in der Kälte in *Chloranilam* $C_{12}Cl_4H_6N_2O_6$ verwandelt, = 1 At. Ammoniak + 2 At. Chloranilsäure. Durch Kochen mit Säuren zerfallen Chloranilammon und Chloranilam in Ammoniak, das sich mit der Säure verbindet, und wasserhaltige Chloranilsäure, welche sich ausscheidet.

Nachtrag.

Hr. Prof. G. Rose hat die Krystallform des Chlorisatins bestimmt und mir darüber Folgendes gütigst mitgetheilt:

„Die Krystalle sind klein, haarförmig und von morgenrother Farbe, haben aber sehr glatte glänzende Flächen, daher sich ihre Winkel, ungeachtet ihrer grossen Feinheit, doch mittelst des Reflexionsgoniometers messen und mit Genauigkeit bestimmen lassen. Die Krystalle sind 1 und 1axig; sie erscheinen als rhombische Prismen von 131°, die an den scharfen Seitenkanten gewöhnlich stark abgestumpft und an den Enden mit einer Zuschärfung von 134° 12′ begrenzt sind; letztere ist auf den Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzt."



XLVIII.

Untersuchungen über das wahre Atomgewicht der Kohle.

Von

DUMAS und STASS.

(*Compt. rend. T. XI. p. 991.*)

Wenn man die Körper unter einander verbindet, wenn man an die Stelle eines Körpers einen andern treten lässt, bemerkt man gewisse numerische Verhältnisse, welche die Basis der neuern Chemie bilden. Die von Wenzel zuerst beobachtete und von Richter verallgemeinerte Existenz dieser Verhältnisse diente der atomistischen Theorie von Dalton zum Ausgangspuncte und hat durch Berzelius's Arbeiten eine neue Weihe erhalten. — Die wohlbekannte Genauigkeit des berühmten schwedischen Chemikers konnte selbst zu dem Glauben führen, dass diese Beziehungen auf eine Weise bestimmt seien, welche für die Bedürfnisse und Fortschritte der Wissenschaft, wenigstens in so weit sie die gewöhnlichsten und wichtigsten Körper berührt, mehr als hinreichend wäre.

Indessen wir wollen jetzt zeigen, dass ein Fehler von ungefähr 2 p. C. in der Bestimmung der Quantität Kohle obwaltete, welche das Verhältniss ausdrückt, nach welchem die Kohle sich mit den anderen Naturkörpern vereinigt. Dieser Irrthum, hoffentlich einer der schwersten von denen, die in den von den Chemikern gelieferten Tafeln zu berichtigen sind, dieser Irrthum lässt nichts desto weniger keinen Zweifel mehr über die Nothwendigkeit einer genauen Revision aller auf die einfachen Körper bezüglichen Zahlen.

Wären diese Zahlen so genau, als man wähnt, so wäre der Fehler in Bezug auf die Kohle längst gefunden und bezeichnet, denn er hätte sich nicht nur durch die Analysen ergeben, welche man tagtäglich macht, sondern ganz besonders durch die, welche Berzelius neuerdings mit so grosser Sorgfalt ausgeführt und aus denen er geschlossen hat, man müsse die einmal für die Kohle angenommene Zahl festhalten.

Die Frage lässt sich in der That auf die allereinfachste Form zurückführen, denn sie besteht in der Untersuchung, ob z. B. bei Kohlensäurebildung sich der Sauerstoff und Kohlenstoff

in dem Verhältnisse von 800 Sauerstoff auf 306 Kohlenstoff verbinden, wie Berzelius es angenommen hat, oder vielmehr in dem Verhältnisse von 800 zu 300, wie wir es annehmen.

Dem Anscheine nach ist nichts leichter zu lösen als ein solches Problem, und doch, wenn man alle Folgen erwägt, die daraus hervorgehen, zögert man wider Willen; man fürchtet, irgend eine Vorsichtsmaassregel unterlassen zu haben, man misstraut seinen Apparaten und seinen Producten, und diess ist der Grund, weshalb wir, um einer Erfahrung willen, die so einfach scheint, uns einer Arbeit haben hingeben müssen, die mehrere Monate dauerte; das ist es, was uns bewog, sie so oft und in so verschiedener Weise zu wiederholen, dass sicherlich Niemand je für eine Bestimmung dieser Art etwas Aehnliches gethan hat.

Aber diese Maassregeln werden nicht als unnütz erscheinen, wenn man bedenkt, dass viele in der organischen Chemie aufgestellte Formeln durch diese einzige Aenderung sich gänzlich umgewandelt sehen werden.

Angenommen, ein Chemiker hätte in einer Analyse gefunden, dass 100 Th. einer beliebigen Substanz ihm 361,4 Th. Kohlensäure geliefert haben, so wird er, wenn er Berzelius's Zahlen annimmt, daraus schliessen, dass die untersuchte Substanz reine Kohle ist, und doch wird diese Substanz wenigstens $1\frac{1}{2}$ p. C. Sauerstoff, Wasserstoff oder irgend eines andern Körpers enthalten. Nothwendiger Weise ist dieser Fehler in den neuerdings veröffentlichten Analysen des Anthracits und der Steinkohle begangen worden.

Findet man in einer Analyse des Cholesterins bei der Berechnung nach Berzelius 85 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff und 3 Sauerstoff, so wird man heute nicht mehr als 83 Kohlenstoff finden. Wenn man aber auch von der Bedeutung eines Wechsels, der 85 Th. Kohlenstoff auf 83 reducirt (was eine Modification vom Werthe eines Funfzigtheils zu Wege bringt), nicht betroffen wird, so wird es doch leicht, einzusehen, wie wichtig dieser Wechsel ist, wenn man sieht, dass Alles, was man der Kohle nimmt, dem Sauerstoffe zugetheilt werden muss, was den Sauerstoff von 3 auf ungefähr 4,5 bringt, eine Aenderung, die schon die Hälfte dieses so wichtigen Elementes beträgt.

So wird auch ein Körper, der für ganz frei von Sauer-

stoff gehalten wurde, Sauerstoff enthalten, in einem andern wird sich die Portion Sauerstoff verdoppeln oder wenigstens in einem solchen Verhältnisse vermehren, dass die angenommenen Formeln gänzlich dadurch umgewandelt werden.

Durch diese Minderung der Kohle und Mehrung des Sauerstoffes kann man es sich erklären, wie die Analysen der fetten Körper, die mit so grosser Sorgfalt von Hrn. Chevreul ausgeführt und der Achtung der Chemiker so werth sind, im Allgemeinen, wie wir uns dessen versichert haben, genau bleiben, wenn gleich die Formeln, welche sie bieten, in gewissen Fällen umgeändert werden müssen.

Gewisse organische Alkalien, mehrere flüchtige Oele, viele Harze und einige indifferente thierische Materien müssen analogen und auf denselben Motiven begründeten Aenderungen unterworfen werden. In anderen Mittheilungen wollen wir die Resultate, zu denen wir über diese verschiedenen Puncte gelangt sind, bekannt machen, wenn man uns nicht überhaupt in diesem Betreff zuvorkommt.

Was uns in diesem Augenblicke noch abhält, ist die Furcht, falsche Formeln durch ungewisse zu ersetzen. Es giebt in der That nichts Verderblicheres für die wahrhaften Fortschritte der organischen Chemie.

Da die Academie öfters mit den Phänomenen der Substitution unterhalten worden ist, so wird es wohl für sie von einigem Interesse sein, zu vernehmen, dass es ein aufmerksames Studium dieser Phänomene war, das zur Entdeckung und Bestimmung des Fehlers leitete, in welchem wir befangen sind. Die Formeln, welche aus dem alten, von Berzelius der Kohle zugetheilten Werthe für einige Körper abgeleitet waren, fügten sich den Gesetzen der Substitution nicht. Entweder mussten diese Gesetze falsch sein, oder der von Berzelius angenommene Werth war selbst ungenau. Da aber die Frage einmal so gestellt war, so war es eine Gewissenspflicht für uns, alle Mittel zu ihrer Lösung aufzusuchen, und wir haben nichts verabsäumt, um ihre Beantwortung vorwurfsfrei zu machen. In der That, wenn man gewisse sehr kohlenstoffreiche Substanzen, wie es die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe sind, durch deren Studium man die Substitutionsphänomene zu ergründen ge-

sucht hat, der Analyse unterwirft, so zeigen sich einige Umstände, die sehr sonderbar erscheinen.

Alle Welt weiss, dass das, was man die Analyse einer organischen Substanz nennt, wie die Herren Gay-Lussac und Thénard sie gelehrt haben, in ihrer vollkommenen Verbrennung, d. h. in der Umwandlung in Wasser und Kohlensäure, besteht. — Der Experimentator kennt aus eigener Erfahrung das Gewicht der Masse, welche er studirt, und das Gewicht des Wassers oder der Kohlensäure, welche sie liefert; aus diesem letztern leitet er die Kohle und den Wasserstoff ab, wobei er sich auf die Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure selbst stützt.

Summirt man nun die Kohle und den Wasserstoff, welche diese Kohlenwasserstoffe enthalten, so findet man, wenn man von den Analysen des Wassers und der Kohlensäure ausgeht, welche Berzelius gegeben hat, dass diese Summe bei Weitem das Gewicht der Masse selbst übersteigt. So geben 100 Th. Naphtalin 95,5 Kohlenstoff und 6,1 Wasserstoff, was im Ganzen 101,6 ausmacht. So wären 100 Th. Benzin aus 93,5 Kohlenstoff und 7,7 Wasserstoff gebildet, welche zusammen 101,2 geben würden.

Solche Resultate waren widersinnig, aber man konnte eine Erklärung derselben finden 1) in der Methode der Analyse, welche fehlerhaft sein konnte, 2) in der Analyse des Wassers, die ungenau wäre, und 3) in der der Kohlensäure, die es gleichfalls sein konnte.

Jedenfalls war es unmöglich, den Analysen dieser Körper oder den daraus abgeleiteten den geringsten Glauben zu schenken, da so wichtige Abweichungen im Stande waren, alle Formeln umzustossen. Im Namen einer Commission, die beauftragt war, die Mittheilung der Herren Pelletier und Walter über die Harzöle zu prüfen, wurde früher der Academie ein Bericht erstattet, worin einer von uns vorschlug, diese Abweichungen einem Irrthume in Bestimmung der Elemente der Kohlensäure zuzuschreiben; diese Meinung war vollkommen richtig.

In der That, will man den Gewichtsüberschuss, den die Analyse liefert, auf die Methode ihrer Ausführung schieben, so braucht man sie nur mit anderen Hülfsmitteln auszuführen, nur die Hülfsmittel zu verbessern, die für gewöhnlich im Gebrauche

sind, und man wird sich bald überzeugen, dass, weit entfernt, den Irrthum zu verringern, diese neuen Mühen nichts thun, als ihn vergrössern.

Was die Kohle anbetrifft, so liefern die in Frage stehenden Kohlenwasserstoffarten, wenn man dahin gelangt, sie auf eine vollständige Art zu verbrennen, immer dieselbe Quantität Kohlensäure, welches auch das angewandte Verfahren sei; in den gewöhnlichen Analysen verliert man immer etwas an Kohlensäure, aus Gründen, die weiter unten besprochen werden sollen.

Auf dieselbe Weise steht es mit ihrem Wasserstoffe; man mag noch so viel Abwechselung und Wiederholung in die Versuche bringen, man kommt immer wieder auf dieselben Ausdrücke für die Quantität Wasser, die aus ihrer Verbrennung hervorgeht.

Aber nicht die Art und Weise der Analyse darf man für diesen Ueberschuss anklagen; muss man ihr Vorwürfe machen, so sind diese im entgegengesetzten Sinne.

Um nun ganz streng zu sein: es könnte ja die Zusammensetzung des Wassers schlecht angegeben sein. Wir haben zu diesem Ende genaue Versuche gemacht und diese haben uns vollständig vergewissert. Die Zusammensetzung des Wassers, wie sie durch die Versuche von Dulong und Berzelius angegeben ist, kann, wenn sie gleich nicht vollkommen genau ist, aus unseren eigenen Versuchen nur eine Modification erhalten, welche für die Frage, die uns beschäftigt, ohne Bedeutung ist.

Es blieb nun noch die Zusammensetzung der Kohlensäure übrig, die man einer aufmerksamen Prüfung unterwerfen musste, und da, wir müssen es aussprechen, haben alle unsere Resultate, kein einziges ausgenommen, sich vereinigt, einen beträchtlichen Fehler zu bezeichnen, die einzige Ursache der oben angedeuteten Widersprüche. Mittlerweile hatte Berzelius, betroffen von der ganzen Wichtigkeit der Aenderung, welche einer von uns in Betreff der Zusammensetzung der Kohlensäure vorgeschlagen, sich beeilt, neue Untersuchungen über diesen Gegenstand zu machen.

Anstatt direct zu suchen, in welchem Verhältnisse sich die Kohle mit dem Sauerstoffe vereinigt, hat Berzelius es

vorgezogen, die Analyse des kohlensauren und oxalsauren Bleioxyds zu machen. Giebt man nun aber zu, dass diese neuen Analysen genau sind, so ist die einzige Folgerung, welche man jetzt daraus ziehen kann, die, dass die Zusammensetzung des Bleioxyds, auf welche sich diese Analysen stützen, selbst noch wenig bekannt ist.

Es bleibt also nur übrig, dass diese Fragen sämmtlich aufgeklärt werden müssen, und wir werden uns keinem der mühsamen und zahlreichen Versuche entziehen, zu denen uns diese Nothwendigkeit einer Revision der Hauptanalysen, die allen unseren Speculationen zur Grundlage dienen, zwingt.

So entstehen die Theorien, und das ist ihr Nutzen im Studium der Wissenschaften. Ihre Gegner können sich begnügen, die Thatsachen in Zweifel zu ziehen, es genügt ihnen, zu sagen, dass sie die Folgerungen, welche man daraus zieht, nicht zugeben, es ist ihnen erlaubt, in einer ganz passiven Rolle zu bleiben. Die Vertheidiger einer Theorie haben ein ganz anderes Werk zu vollführen; ihnen gebührt es, die Meinungen durch Thatsachen zu beweisen und die Thatsachen, auf welche sie sich zu Anfange stützten, durch augenscheinlichere zu controliren. Man hat vor einigen Jahren gefunden, dass das Chlor durch Einwirkung auf organische Verbindungen ihnen Wasserstoff entzieht und dessen Stelle, Volumen gegen Volumen, vertritt. Um diese Regel auf Naphtalin oder Benzin anwenden zu können, ist es nöthig, dass z. B. der erste dieser beiden Körper 94 Kohle und 6 Wasserstoff enthalte, da doch die directe Analyse 95,5 Kohlenstoff giebt. Die Gegner der Substitutionstheorie haben nicht ermangelt, mit einem grossen Schein von Grund daraus zu schliessen, dass man eine Theorie abweisen müsse, welche fordere, dass ein Körper, in welchem man 95,5 Kohlenstoff fand, nur 94 enthalte, und das schien ihnen genügend. Wir hingegen, im Innersten überzeugt, dass die Regel der Substitutionen ein Naturgesetz ist, haben nicht gezögert, die Ursache dieser Widersprüche da zu suchen, wo sie ihren Sitz hat, in der Analyse der Kohlensäure, und die Erfahrung hat uns Recht gegeben. Diese Probe war entscheidend, denn, ausser dass sie von **Berzelius** und **Dulong** garantirt wurde, ist auch die Analyse der Kohlensäure kein einzeln dastehendes Factum in der Wissenschaft. Sie steht in Ein-

klang mit den Dichtigkeitsgraden der Kohlensäure und des Sauerstoffes, in Verbindung mit den Dichtigkeiten des Stickstoffes und der atmosphärischen Luft, und nicht fern von der Dichtigkeit aller kohlehaltigen Gase, d. h. die angenommenen Dichtigkeitszahlen für die meisten bekannten Gase müssen durch den einen Umstand, dass die Analyse der Kohlensäure ungenau ist, modificirt werden, wenn so viel feststeht, dass das Mariotte'sche Gesetz wahr ist; denn wenn man die Versuche des Hrn. Despretz über diesen Gegenstand zuzieht, nach welchen durch einen gleichen Druck die Gasarten ungleich condensabel sind, so würde daraus hervorgehen, dass ihre Dichtigkeitszahlen nicht mehr im geraden Verhältnisse zu ihrer chemischen Zusammensetzung stehen, und von dem Augenblicke an müsste man auf alle durch Rechnung gefundenen Dichtigkeitszahlen der Gase Verzicht leisten, um sich nur an die zu halten, welche die Erfahrung liefert.

Jedermann begreift, welche kleinliche Sorgfalt, welche gewissenhafte Aufmerksamkeit wir bei einer so wichtigen, so entscheidenden Forschung angewandt haben.

Wir mussten auf die Substitutionstheorie verzichten, mussten in ihren so logischen und so sehr durch Erfahrung bestätigten Folgerungen eine Reihe von Zufällen oder Irrthümern erblicken, wie sie in den Wissenschaften ohne Beispiel sind, mussten alles diess Vergangene vergessen und die Augen vor der Zukunft schliessen, welche diese neuen Ansichten uns eröffneten; — oder aber wir mussten zugeben, dass sich Berzelius und Dulong bei der Analyse der Kohlensäure geirrt hätten, dass Irrthümer in den Dichtigkeitszahlen des Sauerstoffes und der Kohlensäure oder in der zu allgemeinen Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes obwalteten, wir mussten annehmen, dass beinahe alle organischen Analysen falsch seien und nur durch Ausgleichung der Fehler zu wahren Formeln geleitet hätten. Wir durften nicht länger an die Genauigkeit von $^1/_{2000}$ glauben, welche Berzelius in Angabe der Verhältnisse, nach denen sich die wichtigsten Körper der Natur verbinden, erreicht zu haben wähnt, denn diese Verhältnisse, wie er sie gegeben hat, würden mit der Bestimmung in Betreff der Kohle übereinkommen, die für sich einen Fehler von $^1/_{10}$ darbieten würde.

Also die Theorie der Substitutionen verwerfen, oder die auptelemente des physikalischen Studiums der Gase, wie auch e Grundlagen, auf denen alle unsere Atomtabellen beruhen, Zweifel ziehen, das ist die bittere Alternative, die uns geellt war. Sie mag es erklären, warum die von uns vorgeogene Methode der Art ist, dass sie sich auf keine von dem ersuche selbst unabhängige Zahlenbestimmung zu stützen raucht.

Bisher hatte man sich weit mehr auf indirecte Methoden estützt, um das Verhältniss zu finden, nach welchem sich der auerstoff und die Kohle verbinden. Bald hatte man sie von er Analyse kohlensaurer Salze, bald von Vergleichung der ichtigkeiten des Sauerstoffes und der Kohlensäure entlehnt. Im stern Falle lief man Gefahr, mit unreinen Carbonaten zu areiten (denn nichts ist schwieriger, als diese Art von Salzen ch rein und trocken zu verschaffen), und sah sich genöthigt, e Analysen ihrer Oxyde als vollkommen genau zu betrachten; zweiten Falle hatte man Schwierigkeiten aller Art zu überinden, welche, um der Ungewissheit, die über das Mariot'sche Gesetz und den wirklichen Coëfficienten der Ausdehng der Gase herrscht, zu geschweigen, sich auf die Verunnigung der Gase, auf die Unsicherheit, die bei der Beobachng ihrer Temperatur bleibt, auf den hygrometrischen Zustand s Glases der Kugeln, worin sie eingeschlossen sind, sich beehen. Wir haben eine weit einfachere und directere Methode rgezogen.

Wir haben ein bekanntes Gewicht reiner Kohle in Sauerff verbrannt und die so gebildete Kohlensäure gewogen. Wir ben drei Reihen von Versuchen gemacht: die erste mit narlichem Graphit aus der Sammlung des *Jardin du Roi*, die eite mit künstlichem Graphit, gewonnen aus einer eisenhalen Masse von einem Hohofen, die dritte mit Diamant.

Der Graphit, wenn er auch noch so rein scheint, fordert ch ein langes complicirtes Verfahren, um ihn von jedem oxyblen Körper zu befreien. Hier ist der Gang, der uns am sten schien.

Um ihn von erdigen Stoffen zu befreien, erhitzt man ihn it Kali bis zum Rothglühen, thut die Masse in Wasser und äscht den zurückbleibenden Graphit auf das Sorgfältigste;

darnach lässt man ihn in Salpetersäure und Königswasser sieden, um das Eisen und die Basen herauszuschaffen, und endlich setzt man den Graphit 12 bis 15 Stunden lang der Wirkung eines trocknen Chlorstromes, beinahe in Weissglühhitze, aus. Man wundert sich, dass Substanzen, die lange Zeit mit Königswasser gekocht sind, noch im Stande sein sollten, durch dieses Mittel ganze Stunden hindurch Eisenchlorür zu entwikkeln, und doch geschieht es.

So vorbereitet, umschliesst der Graphit noch hie und da vollkommen farblose Sandkörner, die man in Rechnung bringen muss, indem man sie nach der Verbrennung wägt. Da ausserdem die verschiedenen angewandten Agentien die Graphitblättchen zerfressen haben, so sind diese fähig geworden, Luft oder Feuchtigkeit zu condensiren. Man muss daher vor jedem Wägen die Materie glühen und unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Schwefelsäure erkalten lassen. Dieses Wägen erfordert grosse Genauigkeit; hauptsächlich, um die Ursachen der Fehler, die von dieser anscheinend einfachen Operation unzertrennlich sind, zu meiden, haben wir uns zum Verbrennen des Diamanten gewendet.

Aber wir konnten uns nicht mehr, wie alle die, welche sich mit der Verbrennung des Diamanten beschäftigt haben, darauf beschränken, einige Bruchstücke dieser kostbaren Materie zu verbrennen. Sie alle hatten gesucht, welches das Volumen des Sauerstoffes würde, wenn er durch Verbrennung des Diamanten in Kohlensäure überginge, was wieder auf die Vergleichung der Dichtigkeit der Kohlensäure und des Sauerstoffes sich bezieht.

Wir dagegen wollten bestimmen, wieviel Kohlensäure, dem Gewichte nach, ein bekanntes Gewicht Diamant liefere; diese einfache Methode war die einzige, die uns zu der Entdeckung des wahren Verhältnisses, das wir suchen, führen konnte. In solchem Sinne forderte dieser Versuch das Opfer von 10 bis 12 Grammen Diamant, d. h. eine Auslage, der wir uns zu unterziehen zögerten und die uns bewog, einen Theil der Diamanten, die wir verbrennen wollten, aufzubewahren, um vor den Augen unserer Collegen, die einiges Interesse daran finden werden, unsere eigenen Versuche zu wiederholen oder die Controleversuche zu machen, die

ie uns auflegen zu müssen für gut halten würden. Die Ge-
älligkeit der Herren Halphen, die uns diese Diamanten zum
öglichst billigen Preis verschafft haben, hat uns ausserdem
och möglich gemacht, Proben der Masse auszuwählen, um
o einige Nebenbeobachtungen zu machen, welche, um voll-
tändig zu werden, das Zusammenwirken mehrerer Männer for-
ern würden, die im Studium und besonders im mikroskopi-
chen Studium der Mineralien besser bewandert sind, als wir.

Alle Diamanten, die wir verbrannt haben, hinterliessen ein
Residuum, eine Asche, wenn man sich so ausdrücken darf.
Dieser Rückstand besteht bald aus einem schwammigen röth-
ch-gelben Gefüge, bald in strohgelben krystallinischen Brok-
en, bald in farblosen, aber auch krystallinischen Fragmenten.

Obgleich diese Rückstände bereits den Gegenstand einer
enauen Prüfung unsrerseits und von Seiten des Hrn. Elie de
eaumont ausgemacht haben, möchten wir doch über ihre
Natur nichts aussprechen, bevor eine noch vollkommnere Un-
rsuchung dieselbe ausser allen Zweifel gesetzt hat.

Der Theil des Diamanten, der nicht reine Kohle ist, be-
eht nicht in Bruchstücken, die den verbrannten Krystallen
nhängen oder mit ihnen gemengt sind. Wir haben dieselben
ückstände bei der Verbrennung dicker, gut gebürsteter und
nge Zeit mit Königswasser gekochter Krystalle gefunden.

Diese mineralischen Stoffe gehören dem Krystalle selbst
n; sie sind zwischen den Blättchen desselben im Augenblick
iner Bildung gleichsam gefangen worden, und aus ihrer ge-
uen Bestimmung geht als unvermeidliche Folge eine sichere
enntniss der geologischen Situation des Muttergesteines der
iamanten hervor, indem die Natur selbst in die Krystalle die-
s schönen Körpers das Certificat seines so sehr und so ver-
blich gesuchten Ursprungs gelegt hat.

Die angedeutete Frage ist mithin der Aufmerksamkeit so
erth, dass sie nicht wenig dazu beitrug, dass wir uns alle
ittel einer gründlichen Behandlung derselben aufbewahrten.
ırch Wahl und aufmerksames Studium der Diamanten, die
ir noch zu verbrennen gedenken, kann die Aufgabe vollstän-
g gelöst werden.

Nach ihrem verschiedenen Aussehen und ihrer allgemeinen

Beschaffenheit konnte man voraussehn, dass diese Diamantaschen in ihrem Verhältniss verschieden sein würden.

Das wenigste, was wir erhielten, ist *ein* Theil auf 2000 Theile Diamant, bisweilen aber auch 1 Theil auf 500. Wir zweifeln nicht, dass die allerreinsten Diamanten, deren Farbe und Durchsichtigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, ohne Rückstand verbrennen könnten; aber die rohen oder geschnittenen (*taillé*) Diamanten, deren geringerer Preis uns sie wählen liess, haben alle eine der Abschätzung fähige mineralische Substanz hinterlassen. Am häufigsten haben wir mit der Sorte von Diamanten gearbeitet, welche die Steinschleifer *diamants de nature* nennen und denen man keine Politur geben kann.

So lange wir mit dem Graphit operirten, machten wir von einer sehr einfachen Verbrennungsweise Gebrauch. Der Graphit, in einem Platingefäss enthalten, befand sich in der Mitte einer sehr harten Glasröhre von 1 Meter Länge; hinten befand sich ein Gemenge von Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, um den Sauerstoff zu liefern, vorne sehr stark geglühtes und eben dadurch zur Zerstörung alles Kohlenoxydgases, das sich möglicher Weise bilden könnte, geeignetes Kupferoxyd.

Die Verbrennung mit diesen Hülfsmitteln war leicht, aber die Verdichtung und das darauf folgende genaue Abwägen der gebildeten Kohlensäure hätten uns hinreichend Unruhe gemacht, wenn uns nicht das vortreffliche Verfahren zu Gebote gestanden hätte, welches Herr Boussingault zur Analyse der Luft anwendet und dadurch möglich macht, dass auch die kleinsten Spuren Kohlensäure oder Wasser geschätzt und festgehalten werden können. Dieses Verfahren besteht darin, dass man das Gas durch Röhren zieht, voll von Bimssteinstücken, welche, wenn das Wasser festgehalten werden soll, mit Schwefelsäure, und wenn es sich darum handelt, sich der Kohlensäure zu bemächtigen, mit Kali angefeuchtet werden. Hat man die Gasarten durch die Poren des so zubereiteten Bimssteins gewissermaassen gesiebt, so treten sie frei von Kohlensäure oder Wasser ganz rein heraus.

Unsere ersten Versuche über die Verbrennung des Graphits sind auf diese Weise ausgeführt; als wir aber später zu der Verbrennung der Diamanten schreiten wollten, überfiel uns einige Furcht. Würde die Temperatur, die unsere Glasröhren

aushalten konnten, zur Verbrennung der Diamanten genügen? Liefen wir nicht Gefahr, einige unserer Versuche einzubüssen, blos durch die so häufigen Fehler in den Glasröhren, welche ihr Zerspringen oder Zerfliessen bewirken? Waren wir sicher genug, die Gegenwart äusserer Feuchtigkeit in einem Apparat zu vermeiden, der bei jedem Versuche immer auf's Neue Vorrichtungen nöthig machte?

Alle diese Betrachtungen entschieden uns für den Gebrauch des gasförmigen Sauerstoffes, der durch eine Porcellanröhre streicht, in welcher die kohlige Substanz bis zum Weissglühen erhitzt wird. Die Anordnungen wurden so wohl getroffen, dass nicht nur alle als Präliminarstudien über den Graphit ausgeführten Versuche übereinstimmten, sondern dass wir ausserdem zu unserer grössten Freude, ohne den geringsten Unfall, die 5 Diamantverbrennungen, welche wir ausführten, glücken sahen.

Bei dieser neuen Anordnung der Apparate wird die Kohle in eine Porcellanröhre gebracht, durch welche man nach Belieben einen trocknen und reinen Strom von Sauerstoff leiten kann; beim Heraustreten aus dem Apparat geht das Gas durch Condensatoren, welche die Kohlensäure festhalten und den Ueberschuss von Sauerstoff durchstreichen lassen. Einige Vorsichtsmaassregeln waren unerlässlich, und sie sind Gegenstand einer langen sorgfältigen Prüfung gewesen.

Zuerst war nothwendig, dass der Sauerstoff gänzlich von Kohlensäure befreit wurde. Zu diesem Ende sammelte man ihn in Kalkmilch und liess ihn in den Apparat selbst mit Hülfe von Kalkwasser hineintreten, welches tropfenweise eintröpfelte. Ausserdem ging das Gas durch eine Röhre von 1 Meter Länge und 3 Centimeter Durchmesser, voll von grossen, mit kaustischer Kalilauge getränkten Bimssteinstücken. Um das Gas wasserfrei zu machen, liess man es über festes Kali, dann über zerstossenes und mit Schwefelsäure getränktes Glas und endlich in eine Röhre von einigen Centimetern Länge treten, die angefüllt war mit gepulvertem Bimsstein und dieser mit gekochter Schwefelsäure befeuchtet.

Nachdem diese Maassregeln getroffen waren, konnte man 5 Stunden lang einen schnellen Strom von Gas durch den Apparat führen, ohne dass Röhren, welche man damit verband und die befähigt waren, Kohlensäure oder Wasser zu absorbi-

ren, die geringste Gewichtsveränderung gezeigt hätten, die auf einer für Milligrammen empfindlichen Wage bestimmt werden könnte.

Wir waren folglich sicher, auch die leisesten Spuren von Wasser zu entdecken, die sich auf Kosten des Wasserstoffes in den kohligen Materien, die wir verbrennen wollten, hätten bilden können.

Nun brauchten wir uns nur noch zu versichern, dass wir ohne Verlust die ganze Menge der sich bildenden Kohlensäure würden auffangen können. Einige Versuche gaben uns die völlige Ueberzeugung, dass ihre Condensation würde vollständig sein können. Indem man nämlich an die Röhre, worin die Verbrennung vor sich geht, einen mit concentrirter Kalilauge gefüllten Condensator anfügt, erhält man den bei weitem grössten Theil der Kohlensäure, d. h. ungefähr $\frac{99}{100}$. Die kleine Menge, welche verloren geht, ist freilich am schwersten zu gewinnen, aus dem Grunde, weil sie mit einer grossen Masse Sauerstoff gemengt ist, wodurch die Absorption gehindert wird. Dennoch wurde es uns leicht, uns zu überzeugen, dass, wenn wir das Gas der Reihe nach durch 5 in U-form gebogene und 30—40 Centimeter lange Glasröhren, gefüllt mit Bimsstein durch Kali befeuchtet, streichen lassen, dass dann die drei letzten während des ganzen Versuchs keine Gewichtsveränderung erleiden. Die Kohlensäure, welche dem mit Kalilauge gefüllten Condensator entgeht, wird fast gänzlich in der ersten U-röhre festgehalten, die zweite gewinnt nur wenige Milligrammen.

So ist auch, wenn das Gas aus der Porcellanröhre tritt, wo es zur Verbrennung der Kohle gedient hat, hinreichend, es durch eine Röhre voll Bimsstein, der mit Schwefelsäure befeuchtet ist, treten zu lassen, um alles Wasser, welches sich gebildet hat, aufzufangen. Was die Kohlensäure betrifft, so genügt, um sie vollständig aufzufangen, ein Condensator voll Kalilauge, zwei U-förmige Röhren voll von dem alkalischen Bimsstein und eine U-förmige Röhre voll Schwefelsäure, die bestimmt ist, das Wasser, welches dem Kali vom Gase entzogen werden könnte, wieder festzuhalten.

Nach Bestimmung dieser Vorbereitungen beschäftigten wir uns mit der Verbrennung selbst. Um alle Kohlenoxydbildung zu verhindern, fügten wir allen schon erwähnten Vorsichtsmaassregeln noch eine hinzu. In den freien Theil der Porcellanröhre, durch den die Gase nach Verbrennung des Graphits

reichen mussten, brachten wir Kupferdrehspäne, erhitz-
n alsdann die Röhre bis zum Rothglühen und führten 16
tunden einen Strom atmosphärischer Luft hindurch, welchem
ir einen Sauerstoffstrom eben so lange Zeit folgen liessen. Da
die Oxydation des Kupfers ganz vollständig war, gingen
ir an unsere Verbrennungen mit der Ueberzeugung, dass die
isesten Spuren Kohlenoxydgas sich mittelst ihres Weges durch
iesen Schwamm von glühendem Kupferoxyd in Kohlensäure
mwandeln würden.

Noch weiter sind wir gegangen, als es sich um die Ver-
rennung der Diamanten handelte, denn wir haben die Gasar-
n, die aus der Porcellanröhre kamen, durch eine lange, harte,
it rothglühendem Kupferoxyd angefüllte Glasröhre treten lassen.

Sind nun alle diese Maassregeln getroffen und man lässt
5 oder 20 Litres Sauerstoff in den Apparat treten, während
ie Röhren weissglühen, doch ohne Diamant oder Graphit in
ie Porcellanröhre zu legen, so erhält man nicht die geringste
pur Wasser oder Kohlensäure in den Condensatoren.

Wohl zu merken, dass, nachdem man den Sauerstoff so
n Apparat hat circuliren lassen, man auch atmosphärische Luft
it derselben Vorsicht hindurchtreiben muss. Würden die Röhren
oll von Sauerstoff und ihre Flüssigkeiten damit gesättigt bleiben,
würden sie so viel an Gewicht gewonnen haben, als sie nach
em Durchstreichen der Luft verlieren, um auf ihr ursprüngliches
ewicht zurückgebracht zu werden. Diese Vorsicht ist bei
len Versuchen angewandt worden.

Ist der Apparat so angeordnet und geprüft, so öffnet man
s eine Ende der Porcellanröhre, schiebt den kleinen, mit der
verbrennenden Materie beladenen Kahn hinein, verschliesst
ieder und beginnt den Versuch.

Kaum rothglühend brennt der natürliche Graphit von Cey-
, mit dem wir gearbeitet haben, mit Glanz ab; der durch-
reichende Sauerstoff wird fast ganz in Kohlensäure verwandelt,
dass Graphit im Kahne zurückbleibt.

So verhält es sich nicht mit dem künstlichen Graphit;
ine Verbrennung ist weit schwieriger; während der ganzen
uer des Versuchs geht ein Gemenge von Sauerstoff und Koh-
nsäure durch, worin der freie Sauerstoff in grossem Ueber-
husse vorhanden ist.

Im Uebrigen gaben diese beiden Varietäten des Graphits gleiche Resultate.

Anfangs enthielten beide nicht die geringste bemerkbare Spur von Wasserstoff. Oft ereignete es sich, dass die zum Auffangen des Wassers bestimmten Röhren ihr Gewicht gar nicht geändert hatten; einige Male hatten sie ein Milligramm gewonnen.

Der natürliche oder künstliche Graphit enthält also keinen Wasserstoff.

Was die Kohle anbetrifft, so wird man aus einem Beispiele sehen, wie gross der Fehler ist, den wir zu berichtigen hatten. Bei einem Versuche, wo 1471 Theile künstlicher Graphit verbrannt wurden, sammelte man 5395 Kohlensäure. Berechnet man nun nach Berzelius, wie viel Kohlenstoff diese Kohlensäure vertritt, so findet man 1491. Man müsste also zugeben, dass man sich um 20 Milligrammen verwogen hätte, als man den Graphit auf einer Wage, die ein Viertel Milligramm angiebt, abwog. Wenn man andrerseits sucht, wieviel Kohlensäure nach Berzelius 1471 Graphit hätten liefern müssen, findet man 5315, das heisst 80 Milligrammen weniger, als wir erhalten haben. Uns aber ist es unmöglich, bei dieser Abwägung einen Fehler zuzugeben, der über ein oder zwei Milligrammen ginge. Nach unseren Experimenten über die Verbrennung des Graphits, des künstlichen wie des natürlichen, verbinden sich 800 Theile Sauerstoff mit 300 Kohlenstoff, um 1100 Kohlensäure zu bilden, also 8 Sauerstoff auf 3 Kohlenstoff.

Wollten wir dem angenommenen Gebrauche folgen und das Mittel der 9 Versuche nehmen, welche wir über die Verbrennung des Graphits gemacht haben, so könnten wir sagen, dass das genaue Verhältniss nicht 8 zu 3 ist, sondern vielmehr 800 zu 299,93. Wir haben schon ausgesprochen, woher es kommt, dass, da doch das Verhältniss der Kohle und des Sauerstoffes, die sich verbinden, in Wirklichkeit 8 zu 3 ist, man dasselbe doch mittelst des Graphits nicht ganz genau erhält; es kommt daher, dass der Graphit so sehr schwer correct zu wägen ist. Wägt man ihn heiss, so schliesst er keine Luft ein, aber die Wage wird durch die Luftströme, welche die Masse erregt, gezogen; wägt man ihn kalt, so hält er 2 oder

3 Milligrammen Luft und Feuchtigkeit. Wir haben auf alle Art und Weise versucht, diese Schwierigkeit zu umgehen, ohne vollkommen befriedigt zu sein.

Da der Diamant nicht porös ist, so konnten wir ihn durch unsere Versuche ganz frei abscheiden und haben eine Sicherheit in den Resultaten erlangen können, welche der Graphit nicht in demselben Maasse darbot. Auch waren unter fünf Diamantverbrennungen drei, welche experimental das Verhältniss von 8000 zu 3000 für Sauerstoff und Kohlenstoff lieferten. Die beiden anderen weichen kaum davon ab. Das erste Mal, als wir Diamant verbrannten, hatten wir ihn durch eine mit unseren Versuchen unbekannte Person abwägen lassen, wir wussten sein Gewicht nicht. Wir hatten mit Diamantsplittern gearbeitet, theils um die Apparate zu versuchen, theils um einen genauen Versuch zu machen. Nach geendigter Verbrennung hatten wir 2589 Kohlensäure gefunden und daraus geschlossen, dass der verbrannte Diamant 708 Milligrammen gewogen habe. Bei dieser Mittheilung wurde der Mann, der den Diamant gewogen hatte, bestürzt; er hatte 717 Milligrammen in den Kahn gelegt. Wir kündigten ihm an, dass er 9 Milligrammen Rückstand in dem Kahne finden würde, und dieser enthielt wirklich 9 Milligrammen Fragmente von brasilianischem Topas.

Um diese zufälligen Beimengungen zu vermeiden, haben wir bei den anderen Versuchen stets mit grossen und durch Hrn. Halphen ganz als Diamant anerkannten Krystallen gearbeitet; auch hat sich dieser Zufall nicht wieder ereignet.

Aber bei unserm ersten Versuch wurden wir überrascht durch die ungemeine Leichtigkeit, mit welcher der Diamant brannte. Der Diamant zeigte sich viel verbrennlicher, als der künstliche Graphit, und wir dachten, dass diess von der Theilung der kleinen angewandten Splitter abhinge; wir hatten uns getäuscht.

Verbrennt man 4 oder 5 grosse Krystalle, so ist die Kohlensäurebildung so reissend schnell, dass aller Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt wird. Unter denselben Umständen würde künstlicher Graphit wenigstens ein Drittel des Sauerstoffes vorbeilassen, ohne ihn zum Brennen zu verbrauchen.

Diese leichte Verbrennlichkeit des Diamanten hat uns sehr eingenommen. Der künstliche Graphit, den wir mit ihm ver-

glichen, hatte zwar die ganze Hitze eines Hohofens ertragen, aber kein Mensch hätte errathen, dass er der Verbindung mit Sauerstoff mehr als der Diamant Widerstand leisten würde.

Dieser Umstand hat die Zweifel in Betreff der Gegenwart von Wasserstoff im Diamanten wieder rege gemacht.

Einige unserer Versuche sind ganz besonders auf diesen Punct gerichtet gewesen, und wir können auf das Förmlichste versichern, dass die Quantität Wasser, welche von 1500 Milligrammen Diamant kommen würde, für eine Wage, die sehr leicht ein Milligramm angiebt, unwägbar ist; der Diamant kann also nicht $\frac{1}{12000}$ Wasserstoff enthalten.

Wägt man übrigens den Diamant und die daraus gebildete Kohlensäure, so finden wir durch die Versuche, dass Sauerstoff und Kohle sich in den Verhältnissen von

8 : 3
80 : 30
800 : 300
8000 : 3000

verbinden.

Bis hierher ist man in den Grenzen der Erfahrung, ohne die einfachen Verhältnisse zu verlassen, aber eine Ziffer mehr giebt:

80000 : 30002.

Hüten wir uns sorglich, diess weit complicirtere Verhältniss für das andere anzunehmen, denn bis zu der Grenze können wir nicht mehr für die Wägungen sowohl des Diamanten, als der Kohlensäure einstehn. Hier folgt noch die Tabelle aller unserer Versuche.

Verbrennung des natürlichen Graphits.

Angewandter Graphit. Gr.	Erhaltene Kohlensäure. Gr.	Verhältniss zwischen Sauerstoff und Kohlensäure.
1,000	3,671	800 : 299,5
0,998	3,660	800 : 300,5
0,994	3,645	800 : 299,9
1,216	4,461	800 : 299,8
1,471	5,395	800 : 299,9.

Verbrennung des künstlichen Graphits.

Angewandter Graphit.	Erhaltene Kohlensäure.	Verhältniss zwischen Sauerstoff und Kohlensäure.
Gr.	Gr.	
0,992	3,642	800 : 299,5
0,998	3,662	800 : 299,7
1,660	6,085	800 : 300,1
1,465	5,365	800 : 300,5
		Mittel 800 : 299,93.
		Atom 74,982.

Verbrennung des Diamanten.

Gr.	Gr.	
0,708	2,598	800 : 299,7
0,864	3,1675	800 : 300,0
1,219	4,465	800 : 300,4
1,232	4,519	800 : 300,0
1,375	5,041	800 : 300,0
		Mittel 800 : 300,2.
		Atom 75,005.

Bringt man beim Wägen des Diamanten die Luft in Rechng, welche er verdrängt, so ändern sich die Verhältnisse cht.

Da sich der Sauerstoff ausgemachter Weise mit der Kohle im erhältnisse 8 : 3 verbindet, so wäre vielleicht hier Gelegenheit, e Wirklichkeit des von Dr. Prout angegebenen Gesetzes zu wägen. Der gewandte englische Chemiker behauptet, dass die erhältnisse, nach welchen sich die einfachen Körper unter nander verbinden, durch Zahlen ausgedrückt werden, welche mmtlich Multiplen aus ganzen Zahlen vom Wasserstoff sind.

So würde sich 1 Theil Wasserstoff mit 8 Theilen Sauerff verbinden, um Wasser, und mit 3 Kohlenstoff, um das ohlenwasserstoffgas der Sümpfe zu bilden. Unsere Versuche stätigen diese Beobachtung, auf welche wir zurückkommen erden, wenn ausgebreitetere Untersuchungen uns über die renzen, in denen man sie gebrauchen darf, aufgeklärt haben, llkommen.

Indem wir der Academie unsere Resultate, die Verbrennung von Kohle betreffend, vorlegen, hätten wir gewünscht, ihr auch unsere Untersuchungen über Dichtigkeit der Kohlensäure und des Sauerstoffes mitzutheilen. Dass wir dieser Mittheilung eine Verzögerung auflegen müssen, bedarf keiner Erklärung für Leute, welche die Schwierigkeiten dieser Art von Untersuchungen kennen; wir hoffen, sie ganz überwunden zu haben, wie man es bald sehen wird.

Aus dem Vorhergehenden leuchtet ein, dass die durch die Substitutionstheorie mit Formeln versehenen Kohlenwasserstoffe ihre Formeln behalten dürfen, aber eine nothwendige Folge daraus ist auch, dass ihre Gewichtsanalysen, wenn sie mit diesen Formeln übereinstimmten, falsch waren.

Die Lage der Dinge wird wohl folgende gewesen sein: Da Berzelius behauptet hat, die Kohlensäure enthalte mehr Kohlenstoff, als sie wirklich enthält, so würde man in den meisten Fällen die wahre Formel der Körper verfehlt haben, hätte man nicht in der Analyse den Kohlenstoff verloren, den man in der Rechnung zu viel finden musste.

Dieser Verlust an Kohlenstoff ging auf viererlei Weise vor sich, und es wäre erstaunlich, dass man diess nicht bemerkt hat, wenn nicht die eben angedeutete Ausgleichung die Augen der Chemiker für diesen Umstand geschlossen hätte.

Macht man eine organische Analyse, so verbrennt man den Stoff mit Hülfe des Kupferoxyds, man fängt das gebildete Wasser mittelst Chlorcalcium und die Kohlensäure mit einer wässerigen Kalilösung auf, dann lässt man ein wenig Luft in die Röhren treten, um alles Wasser und alle Kohlensäure in ihre respectiven Condensatoren gelangen zu lassen.

Man verliert bei diesem Verfahren Kohle:

1) Es setzt sich, wie grosse Sorgfalt man auch anwende, etwas davon in den Röhren an, welches aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennt.

2) Das reducirte Kupfer verwandelt sich theilweise in Kupfercarbür.

3) Das flüssige Kali lässt einen Theil Kohlensäure entweichen.

4) Die Luft, welche man durch den Apparat streichen sst, entzieht dem Kali Wasser und vermindert sein Gewicht.

Daher kommt es, dass der Irrthum in Zusammensetzung r Kohlensäure so lange Zeit unbemerkt geblieben ist; man erlor auf der einen Seite, was man auf der andern durch echnung gewann, und die Analysen schienen vortrefflich, ährend sie in der That fehlerhaft waren. Damit sich die organische Analyse zu der ganzen Genauigkeit erhebe, welche ie Untersuchungen fordern, die sie auszuführen hat, muss man iese Methoden von Grund aus abändern. Wir sind zu richgen und immer constanten Verhältnissen durch folgendes Verhren gelangt:

1) Wir verdreifachen wenigstens die gewöhnlich angeandte Quantität des Stoffes.

2) Wenn die Analyse beendigt ist, lassen wir eine grosse uantität Sauerstoff in die Röhren treten, um so alle abgesetzte ohle zu verbrennen und alles Kupfer wieder zu oxydiren, odurch Kupfercarbür frei wird.

3) Um das Wasser aufzufangen, wenden wir ein Chlorlciumrohr an und ausserdem eine Röhre mit Bimsstein voll chwefelsäure.

4) Um die Kohlensäure zu absorbiren, bedienen wir uns nes Apparates mit Kalilauge und dann einer Röhre, die auf r einen Seite mit befeuchtetem, auf der andern mit trockem Kali gefüllt ist; das trockene Kali hält das Wasser fest, omit sich das Gas geschwängert haben könnte.

Wohl zu verstehen, dass, nachdem man den Sauerstoff rchgelassen hat, man trockene und reine Luft in den Appat treten lässt, um ihm die Atmosphäre von Sauerstoff zu nehen, die sein Gewicht vermehren würde.

Macht man nach dieser Art, die vollständig genau ist, die nalyse desselben Stoffes, so findet man immer dieselben Zahn mit so unmerklichen Differenzen, dass man niemals nur tfernt eine ähnliche Genauigkeit erreicht hat.

Uebrigens werden einige Beispiele zeigen, wie schwer die den alten Analysen begangenen Fehler sind.

Man fand im Naphtalin 94 Kohlenstoff; wir haben 95,5 funden.

Das Benzin, welches 92,3 Kohlenstoff geliefert hatte, hat uns 93,5 gegeben.

Der Campher, der 79,2 enthielt, gab uns 80,2.

Die Benzoësäure, worin man 69,2 gefunden hat, hat uns 69,98 geliefert.

Und so weiter bei allen wohl gereinigten und sonst genau bestimmten Körpern, welche wir analysirt haben.

Machte man die Analyse einer beliebigen organischen Verbindung, so würde man zwischen der Rechnung und der Analyse einen vollkommenen Widerspruch finden, wenn man die von Berzelius angegebene Zusammensetzung der Kohlensäure für gut hinnehmen wollte. Dieser Widerspruch hört auf, sobald man die oben angeführten Resultate für die Zusammensezzung der Kohlensäure anwendet.

Uebrigens erreicht auch durch die Methode der Analyse, die wir eben skizzirt haben, die Bestimmung des Wasserstoffes eine so ausserordentliche Genauigkeit, dass man fast immer die Zahl desselben als absolut genau betrachten kann.

Mithin sind die beiden Aufgaben, welche wir uns gestellt haben, vollständig gelöst. Wir sind über die Zusammensetzung der Kohlensäure sicher innerhalb solcher Grenzen, die weit über das hinausgehen, was unsere allerdelicatesten Untersuchungen fordern; wir sind im Besitz eines Verfahrens, das uns gestattet, die organischen Analysen mit absoluter Genauigkeit vorzunehmen.

Nun ist noch übrig, das neue Feld, welches diese Untersuchungen unserem Studium eröffnet haben, zu durchlaufen. Wir werden es mit all der Wärme thun, welche uns die Gewissheit, den Fortschritten der Wissenschaft nützlich zu sein, einflösst, und nichts desto weniger mit all dem Rückhalt, welchen die Wichtigkeit der Fragen uns auflegt, an welche Hand anzulegen, wir berufen sind, und welche ohne Widerspruch die bedeutendsten sind, zu denen die Naturkunde gelangen kann, denn sie berühren die Kenntniss der wahren Natur der für einfach gehaltenen Körper.

XLIX.
Ueber die atomistische Chemie.

Von

B I O T.

(*Comptes rendus 1840. T. XI.*)

Da ich mir vorgenommen habe, die Gesetze der Erscheinungen moleculärer Thätigkeit, welche eine grosse Anzahl von Stoffen auf das polarisirte Licht ausüben, und die Anwendungen, welche man von diesen Gesetzen auf das Studium der chemischen Erscheinungen gemacht hat oder machen kann, in einem und demselben Werke zu umfassen, so habe ich natürlich das innige Verhältniss dieser beiden Reihen von Thatsachen aufsuchen und mich bestreben müssen, sie in das rechte Licht zu setzen. Ich musste die Chemie zu diesem Ende aus den beiden Gesichtspuncten einer experimentalen und einer rationellen Wissenschaft in's Auge fassen. Unter ersterem Namen beut sie uns eine ungeheure Sammlung von Erscheinungen, welche, durch Thätigkeit in kleinsten Abständen auf geheimnissvolle Weise bewerkstelligt, zwischen den äussersten unsichtbaren Theilchen der Körper vor sich gehen und deren Untersuchung auf der Wage *eine* Bedingung ihres Eintretens stets mit Sicherheit feststellt, aber eine Bedingung, die sich blos an das Gesammt- und Endresultat anknüpft, nicht an ihren physischen und ursprünglichen Grund.

Die Schwierigkeit, die Chemie in eine mechanische Wissenschaft umzugestalten, liegt darin, dass diese Wirkungen, die man bei wägbaren Massen auch maasslich bestimmen kann, auf die Moleculärthätigkeit, aus der sie entspringen, zurückgeführt werden müssen; und diese Schwierigkeit ist unvergleichlich grösser als diejenige, welche man für die Astronomie der Planeten zu überwinden hatte, wo die kleine Anzahl der Körper, die merklich auf einander einwirkten, ihre beinahe kugelrunde Gestalt, ihre im Verhältniss zu den Abständen so kleine Ausdehnung (so dass sie fast wie blosse Puncte wirken), das ungeheure Uebergewicht der Masse des einen von ihnen in jedem besonderen System, ja sogar die Einfachheit des Gesetzes ihrer Thätigkeit, eben so viele Ursachen waren, dass dieses Gesetz beinahe unverändert blieb und so zu sagen in der sichtbaren,

stets zu beobachtenden Bahn, die jeder Planet oder Satellit um den Hauptkörper seines Systems beschreibt, vor Augen gelegt ist.

Statt dessen ist bei den chemischen Erscheinungen die Anzahl der Theilchen, die zugleich auf einander wirken, ungeheuer, und man kennt weder die Gestalt der einzelnen, noch ihre relative Masse, weder das Verhältniss ihrer Ausdehnung zu ihren Abständen, noch die Gesetze und die Natur der Kräfte, denen sie folgen, noch auch endlich die Arten der Bewegung, welche dadurch entstehen, — denn Alles diess ist im Unendlichkleinen unserem Auge verborgen.

Das aber ist es eben, was denjenigen Theil der Chemie, welchen man richtiger die rationelle als die theoretische Chemie nennen kann, so wichtig macht. Sie besteht darin, dass man zuerst alle Ergebnisse der Gewichtsanalyse verknüpft, indem man sie durch gewisse, für jeden Stoff constante Zahlen ausdrückt, welche ich, um keine Hypothese anzuziehen, ihre Aequivalentzahlen (*équivalents numériques*) nennen werde; dass man ferner das Zusammentreten dieser Zahlen bei jeder complexen Verbindung durch eine Buchstabenbezeichnung ausdrückt, welche die Gewichtsverhältnisse der einfachen Grundstoffe angiebt; dass man endlich die Bedeutung dieser Zahlen bestimmt und sie in der Bezeichnung dergestalt gruppirt, wie es am geeignetsten ist, die Art und Weise der muthmaasslichen Vereinigung der Grundstoffe in jeder Verbindung und zugleich die Uebereinstimmung dieser Vereinigungsweise bei verschiedenen Verbindungen darzustellen.

Obgleich nun die Erfüllung dieser beiden letzten Bedingungen äusserst unbestimmte Aufgaben stellt, deren Lösung nie anders als auf dem Wege der Erfahrung gegeben werden kann, so hat sie doch nichts desto weniger für das Systematisiren der einzelnen Ergebnisse und das Anreihen derselben an Hauptthatsachen noch einen andern, ohne Zweifel weit verborgener und ferner liegenden, aber vielleicht noch bedeutendern Nutzen, der darin besteht, dass in den Gesammtresultaten einfache physische und mathematische Beziehungen dargethan werden, deren sich die Geometer eines Tages noch als Wegweiser werden bedienen müssen, um durch Induction auf die Molecülärkräfte, aus denen sie hervorgehen, kommen zu können.

Diese Betrachtungen bewogen mich, eine grosse Sorgfalt aufzuwenden, um zuerst die experimentalen Bedingungen festzustellen, unter denen wir die chemischen Erscheinungen vor sich gehen sehen, dann die moleculären Verhältnisse, welche vermittelst der Gewichtsanalyse zwischen den Verbindungen und ihren Grundbestandtheilen in den einfachsten Fällen aufgestellt werden können, in allgemeinster Form und unabhängig von jeder Hypothese auszudrücken, und endlich diese Ergebnisse mit den chemischen Aequivalenten oder Atomgewichten, wie man sie anwendet oder wie man sie lehrt, zu vergleichen und zu sehen, ob diese Annahmen die moleculäre Bedeutung im physischen Sinne haben, welche man ihnen gemeinhin beilegt. Diese Vorarbeit zu meinem Werke „*sur les propriétés optiques*" wünsche ich der wohlwollenden Aufmerksamkeit der Chemiker vorzulegen, als einen Versuch, an den erhabenen Zweck ihrer Wissenschaft ein neues Untersuchungsverfahren anzuknüpfen, das, wie mir scheint, sich ganz besonders daran anlehnt.

Die allgemeinste und zugleich die genaueste Ansicht, welche wir über das Wesen der materiellen Körper nach der Gesammtheit aller Erfahrungen, durch welche sie für uns bemerkbar werden, haben könnten, ist die, dass wir sie uns aus Theilchen zusammengesezt denken, welche wegen ihrer Kleinheit für unsere Sinne einzeln nicht wahrnehmbar sind, dennoch aber Ausdehnung und Gestalt haben, mithin kleine getrennte Körper bilden, welche wie die grösseren Körper mit der allgemeinen Anziehungskraft begabt sind (die im geraden Verhältnisse zu den Massen und im umgekehrten zu den Quadraten der Entfernungen steht) und vielleicht auch nach anderen Kräften, die schneller abnehmen, auf einander wirken, aber stets von wirklicher Berührung abgehalten werden, sei es, dass diess durch eine eigene abstossende Kraft, sei es, dass es durch Dazwischentreten gewisser materieller, aber merklich imponderabler Medien geschehe, welche durch einen Widerstand oder durch Abstossen die Vereinigung hindern. Das besondere Wesen und die eigenthümlichen Eigenschaften dieser nicht wahrnehmbaren Theilchen machen die chemische Natur eines jeden Körpers aus, welche demselben so lange anhaftet, als er selbst nicht dauerhaft umgewandelt oder in andere Körper von verschiedenen Eigenschaften zersetzt wird. Solche Veränderungen

können nämlich in vielen Fällen vorgenommen, oder richtiger herbeigeführt werden, aber wahrlich nicht durch mechanische Operationen, die viel zu plump sein würden, um so kleine Molecüle zu berühren, sondern durch dynamische Wirkungen, wie sie aus unähnlichen Theilchen entspringen, oder durch Veränderung der Quantität und des Zustandes jener unwägbaren Materien, besonders der Elektricität und der Wärme, die an ihre materiellen Elemente gebunden oder ihnen interponirt sind. Um jedoch in einer gemeinschaftlichen Definition die ganze mögliche Verschiedenheit ihrer einfachen oder zusammengesetzten Beschaffenheit zu umfassen, so werde ich sie in Zukunft die Gruppen materieller Bestandtheile der Körper (*les groupes matériels constituants des corps*) benennen, ohne übrigens im voraus zu entscheiden, ob die unwägbaren Principien, welche ihre beständigen Begleiter bilden, ihnen blos interponirt sind, oder wirklich einen Theil davon ausmachen, und ich will ihre Charakteristik schliessen, indem ich sie als die äusserste Theilungsgrenze bezeichne, der jeder Körper ohne Aenderung seiner chemischen Natur unterworfen werden kann. Die materiellen Körper müssen darnach, wenn man sie in Massen von merklicher Ausdehnung betrachtet, zwei vollkommen unterschiedene Reihen von phänomenalen Eigenschaften zeigen, und thun es in der That. Die eine Reihe ist wesentlich für ihren Stoff und bezeichnet denselben als einen ganz bestimmten, während die andere Reihe nur aus zufälligen Attributen besteht. Die ersteren gehören den Gruppen der molecülären Bestandtheile an. Sie bestehen und erhalten sich in allen Zuständen physischer Trennung, denen man ihre Masse unterwerfen kann, ohne ihr innerstes Wesen umzuwandeln, unverändert. Die anderen Eigenschaften im Gegentheil, welche man zufällig nennen könnte, gehören nur der Gesammtheit der Gruppen an, durch welche die sinnlich merkbare Masse des betrachteten Körpers gebildet wird. Sie charakterisiren sein wirkliches Volumen, sein Totalgewicht, seine Dimensionen, seine Gestalt, seinen mehr oder minder regelmässigen Aggregationszustand. Man kann sie nach Belieben durch mechanische Vorgänge umwandeln, ohne dass die molecülären Eigenschaften irgend einen Wechsel erleiden. Diese allein bilden den Gegenstand der chemischen Studien. Ein Körper von merklicher Ausdehnung ist chemisch gleichartig, wenn seine

ruppen molecülärer Bestandtheile unter einander gleich sind. r ist chemisch ungleichartig, wenn jene einander nicht gleich nd, und wenn diese Ungleichheit der Gruppen zwischen zweien hemisch gleichartigen Körpern stattfindet, so sind dieselben hemisch verschieden. Das können sie wiederum sein durch ine Verschiedenheit der Natur zwischen den materiellen Elenenten, welche ihre Gruppen von Bestandtheilen bilden, oder urch eine verschiedene Anordnung der secundären Gruppen, us denen sich diese zusammensetzen, oder durch Ungleichheit, ei es der Quantität, sei es des Zustandes der imponderablen rincipien, welche ihnen etwa innerlich verbunden sind, oder ndlich durch die Vereinigung dieser verschiedenen Umstände.

Da die kleinen Ausdehnungen der molecülären Gruppen sie ir unsere Augen unbemerkbar machen, selbst wenn diese mit en stärksten Mikroskopen bewaffnet sind, so kann man ihre 'erschiedenheit nicht anders bezeichnen, oder auch nur entecken, als durch die Verschiedenheit der Wirkungen, welche urch die ihnen innewohnenden dynamischen Kräfte hervorgefen werden. Diese Wirkungen sind von zweierlei Art: physch oder chemisch. Die ersteren, welche nur gewissen Stofn eigenthümlich sind, bestehen in den Abweichungen, wele ihre molecülären Gruppen den Polarisationsebenen der Lichtrahlen ertheilen, in Folge einer besonderen Kraft, welche sie rer Natur nach ausüben, und deren Grösse, so wie die Richng der Abweichung von dem wirklichen unter ihnen bestehenden ggregationszustand unabhängig sind. Diese Kraft, welche ich ne *rotatorische* genannt habe, wirkt in der angegebenen Veise ohne Zersetzung der activen Gruppen. Die chemischen Virkungen dagegen bestehen in Reactionen, welche zwischen mocülären Gruppen von verschiedener Natur oder verschiedenem Vesen vor sich gehen und in Folge deren man neugebildete ruppen vorfindet, sei es durch blosses Zusammentreten der rsteren Gruppen zu einem neuen System, in welches sie einehen, ohne vorher selbst zersetzt zu sein, sei es durch eine rennung ihrer materiellen Elemente und eine neue Bildung erschieden zusammengesetzter Körper. Mein Zweck ist es, u zeigen, wie diese Modificationen der ursprünglichen Grupen durch die Beobachtung der rotatorischen Kraft dargethan nd bewiesen werden kann, wenn diese ihnen vorhergeht oder

aus ihnen entspringt. Zu dem Ende muss ich die mechanische Art und Weise, nach der sie vor sich gehen, untersuchen und die bisher bekannten Hauptgesetze gesondert anführen.

Diesem Plane gemäss wiederhole und bestimme ich zuerst die äusseren sinnlich wahrnehmbaren Bedingungen, unter welchen wir die chemischen Erscheinungen vor sich gehen sehen, um diejenigen, welche zu ihrem Vorsichgehen unerlässlich sind, wie der Mangel des Zusammenhanges, die Unabhängigkeit und Freiheit der Bewegung der molecülären Gruppen, von denjenigen zu scheiden, welche blos bestimmend oder befördernd sind, wie die eigenthümliche und gegenseitige Anziehung der Gruppen, sammt den Einwirkungen, welche man auf sie mittelst der ihnen verbundenen oder interponirten imponderablen Principien ausüben kann.

Bei diesem Gegenstande enthülle ich bis in's Einzelne die Möglichkeit, dass die chemische Anziehung, obgleich wahrnehmbar, nur in nicht wahrnehmbaren Abständen, doch von der allgemeinen Schwerkraft abhänge, welche in dem Ausdruck ihres Resultirenden durch die Nähe der molecülären Gruppen im Verhältniss zu ihrer eigenen Ausdehnung modificirt werde, eben so wie das Vorrücken der Nachtgleichen und der Neigung der Erdaxe, welche unzweifelhaft durch diese einzige Kraft bewirkt werden, an Intensität schon wie die Cuben und nicht wie die Quadrate der Abstände, welche die einwirkenden Körper trennen, abnehmen.

Nachdem ich so die allgemeinen Bedingungen der chemischen Reactionen mit all der Unbestimmtheit der Quantitäten festgesetzt hatte, welche ihre Eigenthümlichkeit zulässt, so wählte ich die ideal einfachste Art der Verbindung, welche der Act der Combination hervorrufen kann. Ich betrachte nur zwei Bestandtheile, die beide chemisch gleichartig sind, das heisst, deren jeder seine eigenen unter sich identischen molecülären Gruppen hat. Dann nehme ich an, dass man daraus eine Verbindung in beliebigen Verhältnissen bilde, in welche aber jede Art von Gruppen integral eintrete, wenn gleich im Uebrigen ihre materiellen Elemente sich für die Folge in jeder Gruppe des gebildeten Productes trennen können, um so darin anderen beliebigen Anordnungen zu folgen. Als letzte Bedingung endlich füge ich hinzu, dass auch das gebildete Product

selbst chemisch gleichartig sei, das heisst, dass es nur eine Art zusammengesetzter, unter sich identischer Gruppen enthalte. Sogleich werde ich untersuchen, in welchen Fällen man voraussetzen darf, dass diese Einfachheit der Umstände sich verwirklicht. Hier aber beschränke ich mich darauf, sie als Grundlage des Raisonnements aufzustellen.

Bei diesen Bedingungen kann jede zusammengesetzte Gruppe nur ein gewisses System nach Multiplen der ganzen Zahlen von den ursprünglichen Gruppen enthalten. Diese Art der Zusammensetzung giebt auch den allgemeinsten Ausdruck ihres absoluten eigenthümlichen Gewichts, als eine Function der entsprechenden Gewichte der ursprünglichen Gruppen, welche mit ganzen positiven unbestimmten Coëfficienten multiplicirt sind.

Die Unbestimmtheit derselben wird aber durch eine an wägbaren Massen ausgeführte Gewichtsanalyse vermindert. In Wahrheit, da man annimmt, dass die Verbindung nur Gruppen von einer einzigen Art und also auch von einer einzigen numerischen Formel enthält, so sind die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile in jeder einzelnen zusammengesetzten Gruppe dieselben wie in dem ganzen Product. Diese Proportionen entlehnte ich also der chemischen Analyse und führte sie in den Ausdruck des besonderen Gewichts der zusammengesetzten Gruppen ein. Dieser Ausdruck findet sich dann als das Product zweier Factoren. Der eine numerische und bekannte ist genau die Atom- oder Proportionalzahl der Chemiker. Der andere bleibt gänzlich unbestimmt, ohne dass die chemische Analyse irgend eine Kunde über seinen Werth geben könnte.

Als dieses Resultat für die binären Verbindungen festgestellt war, dehnte ich es auf die höheren Verbindungen aus, aber immer unter demselben Vorbehalt, dass das gewonnene Product nur eine einzige Ordnung zusammengesetzter Gruppen enthalte. Von da gehe ich zu dem Fall über, wo es mehrere Ordnungen von Gruppen enthalten würde, und zeige, dass dort die Unbestimmtheit noch weit grösser sein würde, denn dann könnte die mit wägbaren Massen angestellte Gewichtsanalyse nicht mehr auf die Gruppen selbst, für sich betrachtet, übertragen werden; sie würde blos eine Mittelsbedingung für Vertheilung der Gewichtsproportionen unter einander abgeben, ohne dass

man irgend eine Kunde über die Art und Weise hätte, wie diese Vertheilung anzustellen sei.

Obgleich diese mathematischen Betrachtungen, seien sie auch nur Hypothese, an sich hinreichend wären, um zu beweisen, dass die repräsentativen Zahlen der Chemiker nicht mit dem Gewicht der wirklichen Molecülärgruppen proportional sind und kein irgend annäherndes Verhältniss zu ihnen haben, so habe ich doch diese Folgerung dadurch, dass ich sie auf wirkliche Verbindungen stütze, noch deutlicher machen wollen. Zu diesem Ende musste man aber solche wählen, von denen mit Gewissheit vorausgesetzt werden konnte, dass sie nur Molecülärgruppen einer einzigen Ordnung und nicht verschiedener Ordnungen enthalten.

Da dieser Charakter der Gleichartigkeit oder Verschiedenartigkeit nicht durch eine blosse Gewichtsanalyse der Producte, die stets an wägbaren Massen ausgeführt wird, angegeben werden kann, so muss man suchen, sie aus anderen Zeichen zu schliessen. Man findet deren auch einige, wenn nicht ausgemacht sichere, so doch äusserst wahrscheinliche, in den Erscheinungen der Festigkeit oder Veränderlichkeit, welche die Verbindungen darbieten, wenn man sie äusserlichen chemischen oder physikalischen Einwirkungen aussetzt, wie auch in der mehr oder minder ausgeprägten Verschiedenheit der Producte, welche sie bilden, und der besonderen Umstände, welche diese Producte bedingen.

Wenn man z. B. ein Volumen Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas mengt, die man unter gleichen Bedingungen des Barometerdruckes und der Temperatur genommen hat, und dann durch dieses Gemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, oder es mit einem festen glühenden Körper in Berührung setzt, oder auch es blos mit Lebhaftigkeit in sich selbst zusammenpresst, indem man plötzlich den Raum, den es einnimmt, vermindert (was freie Wärme aus dem Gemenge treten lässt), so entzündet es sich plötzlich durch seine ganze Masse mit Explosion unter Entwickelung einer grossen Menge von Wärme und Licht, wonach man nicht mehr die freien Gase, sondern flüssiges Wasser vorfindet, das durch ihre Vereinigung ge[bil]det ist und dessen Gewicht ihrem Gesammtgewichte gleich [ist]. Wenn das Gemenge der beiden Gase in Verhältnissen gema[cht]

orden ist, welche ein wenig von den oben angegebenen ab-
eichen, so bildet sich das Wasser doch noch, aber stets in
n festen Verhältnissen. Welcher von den beiden Stoffen in
eberschuss da ist, der bleibt mit seinem ganzen Ueberschusse
freies Gas zurück. Wenn aber der Ueberschuss gewisse
enzen übersteigt, so geschieht die Verbindung nur theilweise
rischen den vorliegenden Quantitäten der beiden Gase, so dass
n beiden etwas im freien Zustande zurückbleibt. Nichts desto
eniger sind die wirklich verbundenen Quantitäten noch unter
nander in demselben Verhältnisse wie früherhin, und das Pro-
ct ist gleichfalls noch flüssiges Wasser, von einem Gewichte
eich der Summe der ihrigen. Wenn man nun dieses Wasser
hitzt, bis es sich in elastischen Dampf verwandelt, oder wenn
an es durch Abkühlung gefrieren macht, so zeigt es keine
pur von gänzlicher oder theilweiser Zersetzung; aber man
nn es im erstern der genannten Zustände wirklich zersetzen,
enn man es über Metalle treibt, die den Sauerstoff schnell aufneh-
en und auf der Temperatur der Rothglühhitze erhalten wer-
n, z. B. über Eisen. Dann ist das Gewicht des absorbirten
uerstoffes und das des frei gewordenen Wasserstoffes genau
dem Verhältnisse, welches das oben ausgedrückte Volumen
warten lässt, dergestalt, dass die Menge Dampf, welche nicht
rsetzt wurde, auch keiner Veränderung im Gewichtsverhält-
s ihrer Bestandtheile irgend ausgesetzt worden ist.

Lässt man gleichwohl, und diese schöne Entdeckung ver-
nken wir dem Hrn. Thénard, das Wasser und den Sauer-
off zu gleicher Zeit aus Verbindungen treten, in denen sie
findlich sind, dergestalt, dass sie im Augenblicke, wo sie beide
ei werden, sich zusammenfinden, so kann man dadurch die
erbindung dieses Wassers mit einer neuen Quantität Sauer-
off bedingen, welche durch wiederholte Operationen so genau
f das doppelte Gewicht des früher darin enthaltenen Sauer-
offes gebracht wird, dass diese Grenze niemals überschritten
orden ist. So erhält man eine neue ungefärbte und, wie das
asser, merklich geruchlose Flüssigkeit, die sich aber durch
re physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich
on demselben unterscheidet. Z. B. ist sie weit dicker als das
Vasser, weniger flüchtig und gefriert noch nicht bei einer Tem-
eratur von 30° unter Null. Aber sie giebt leicht ihren Ue-

berschuss von Sauerstoff an solche Körper ab, welche auch nur eine schwache Verwandtschaft zu diesem Elemente haben, ja sie lässt selbst den Ueberschuss ganz fahren bei Berührung gewisser Metalle, welche auf natürliches Wasser gar keine merkliche Wirkung haben, und wenn derselbe frei geworden ist, findet man als Rückstand Wasser in seiner ursprünglichen Zusammensetzung.

Die Leichtigkeit, womit sich das letztere in den festen Verhältnissen der angegebenen Volumina beider Gase von vorn herein bildet, die Hartnäckigkeit, mit welcher es sich unter dem Einflusse sehr mächtiger physikalischer und chemischer Einwirkungen in diesen Verhältnissen zu behaupten weiss, endlich seine Beschaffenheit und Festigkeit, wenn man, um darauf zurückzukommen, es genöthigt hat, sich mit einer stärkern Quantität Sauerstoff zu verbinden, — sind das nicht eben so viele Charaktere, welche mit der grössten Wahrscheinlichkeit anzeigen, dass hier eine ursprüngliche, streng bestimmte, merkwürdig feste Constitution der Molecülärgruppen sich findet, welche eine weit leichtere Bildung hat als jede andere und so vorzüglich allein existiren muss, wenn sie sich frei bilden kann?

Alle einfachen, d. h. bis jetzt unzerlegbaren Stoffe bilden so mit einander Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen, welche durch numerische Intervallen, durch ihre gesonderten Eigenschaften, durch ihre eigenthümliche Festigkeit, durch die Besonderheit von Umständen, die eine jede derselben bedingen, und dadurch, dass sie bei einer unvollständigen Zersetzung stets auf eine dieser festen Grenzen zurückkommen, genau von einander geschieden sind. Das ist es, was die Chemiker Verbindungen *verschiedener Ordnung* nennen. Es ist doch wohl wahrscheinlich, dass dann jedes dieser Producte aus einer einzigen Art von identischen Molecülärgruppen zusammengesetzt ist, und das ist jedenfalls die einfachste Constitution, die man ihnen zuschreiben kann; aber man findet auch andere, besonders organische Verbindungen, deren molecüläre Constitution keine so vollständige Einheit darzubieten scheint, während sie doch in ihrer Gesammtheit eine genau feststehende Zusammensetzung dem Gewichte nach zeigen. So trennen sich viele flüchtige Oele, wenn sie verdampft und dann theilweise in den flüssigen Zustand übergeführt werden, zu verschiedenen Epochen

ihrer Destillation in Producte, deren Wirkung auf das polarisirte Licht sie als zusammengesetzt aus verschiedenen molecülären Gruppen bezeichnet, obgleich ihre Gewichtszusammensezzung ganz dieselbe ist. Wiederholt man die Destillation dieser unbeständigen Verbindungen, so findet man welche unter ihnen, die immer fortfahren, sich molecülär zu verändern, für andere aber hat diese Modification eine Grenze, welche sie nicht überschreiten, wie man es an dem Fortdauern ihrer optischen Eigenschaften bemerkt.

Man könnte nun vermuthen, dass diese so weit gekommen sind, nur eine einzige Art von Molecülärgruppen, die unter einander identisch sind, zu enthalten, statt dass sie bisher verschiedene Gruppen umfassten, die zwar denselben Gewichtsverhältnissen unterworfen seien, aber von mehr oder weniger zusammengesetzten Multiplen einer gleichen Zahlenformel gebildet würden, wie es die Chemiker anzunehmen oft gedrungen worden sind; oder dass sie vielleicht in Betreff der Zahlenformel identisch seien bei einer verschiedenen innern Anordnung der materiellen Elemente. Nichts desto weniger aber beruht in solchen Fällen eine Annahme der Gleichartigkeit der Gruppen in der constant gewordenen Verbindung nicht mehr auf so charakteristischen Anzeigen, als bei den Verbindungen verschiedener Ordnung, welche in schroffen Abständen durch unterschiedene constante, scharf bestimmte Zahlenproportionen von einander getrennt sind und nicht minder durch die Verschiedenheit der Umstände, welche eine isolirte Bildung jeder dieser Ordnungen bedingt.

Auf diese komme ich zurück, und als Beispiel nehme ich nach der Reihe die bekannten Verbindungen des Stickstoffes, Schwefels und der Kohle mit Sauerstoff. Indem ich jede derselben als zusammengesetzt aus einer einzigen Ordnung von Molecülärgruppen annehme, führe ich die Resultate der chemischen Analyse in dem besondern Ausdrucke ihres absoluten Gewichtes ein; darnach setze ich die so erhaltenen Werthe dieser Gewichte in Vergleich mit den denselben Producten zugeschriebenen Aequivalenten oder Atomgewichten und zeige durch die Zahlen, was ich im Allgemeinen durch die algebraischen Formeln gezeigt habe, nämlich dass es zwischen den Aequivalenten, wie man sie berechnet, und dem Gewichte der

wirklichen Molecülärgruppen keine nothwendige Proportionalität, nicht einmal eine mit Recht anzunehmende Beziehung giebt. Als Bestätigung dieser Behauptung erinnere ich daran, dass nach dem oben Bewiesenen selbst die Nichtidentität der Gruppen in jedem Product, wenn man sie als Hypothese zugeben wollte, diese Beziehungen nur noch weiter entfernen würde.

Diess giebt mir Gelegenheit, die von den Chemikern zum Ausdrucke der Gewichtszusammensetzung ihrer Producte gemeinhin aufgestellte Buchstabenbezeichnung einzuführen. Ich mache ihren Nutzen und ihre verschiedenen Anwendungen bemerklich, letztere sowohl in Bezug auf die Classification jeder aus gleichen Stoffen gebildeten Productenreihe verschiedener Ordnung, als auch in Bezug auf Darlegung ihrer Analogien mit allen anderen. Eine vernünftige Anwendung dieser Bezeichnung zu dem angedeuteten erhabenen Zwecke, den erhabensten in der That, dessen Erreichung die Chemie sich vorsetzen kann, bietet eines der in den exacten Wissenschaften so häufigen Beispiele, welchen Einfluss wohlgewählte Bezeichnungen über den Geist ausüben, um Ideen zu liefern und abstracte oder phänomenale Beziehungen zu enthüllen, deren Dasein in ihrem Gedanken, wenn auch absichtslos, einbegriffen ist. Dennoch werden durch geschriebene Zeichen die falschen Begriffe eben so fest gegründet, eben so hartnäckig dem Erkenntnissvermögen eingepflanzt als die wahren, und dadurch wird die Einführung derselben äusserst gefährlich. Um deswillen zeige ich, gestützt auf das Vorhergehende, wie viele den Fortschritten der rationellen Chemie verderbliche Einbildungen und Täuschungen aus dem einen Worte „Atomgewicht" hervorgehen können (welches dem Worte „Aequivalent", das Wollaston zuerst mit so viel Recht gebrauchte, untergeschoben worden ist), sobald nämlich diese eingebildeten Gewichte keine fassliche physikalische Verbindung mit den wahren Gewichten der wirklichen molecülären Gruppen haben.

Indem ich nun diese Gruppen für die einfachen oder bisher unzerlegbaren Stoffe als Körperchen bezeichne, welche integral in alle Verbindungen, die wir bilden können, eingehen, wollte ich nicht sagen, dass sie nicht noch materiell theilbar seien. Denn im Gegentheile könnten sie noch sehr zusammengesetzter Natur sein, obgleich wir nicht im Stande sind, sie sol-

ıen Einwirkungen zu unterwerfen, welche im Stande wären, e in ihre Bestandtheile so zu zerlegen, dass wir diese ein- ·ln erhalten könnten; diese Trennung könnte aber wohl in ei- gen Verbindungen, in welche wir sie einführen, vor sich ge- :n, ohne fortzudauern, wenn diese zersetzt werden.

Da wir uns aber beschränken, diese Gruppen in ihrer na- rlichen Individualität zu betrachten, d. h. als die äusserste renze der Theilung, welche jeder Körper erleiden kann, ohne ine chemische Natur zu ändern, so sind wir niemals sicher, e so einfach zu erhalten, selbst wenn wir die Stoffe in gas- rmigen Zustand versetzen; denn die Moleculärgruppen, durch elche sie in diesem Zustande physikalisch gebildet werden, ınnten noch ganz wohl sehr hohe Multiplen ihrer letzten emischen Gruppen sein, deren Verwickelung mit der Tem- ratur sich ändern könnte. Ohne irgend ein vorgreifliches ·theil über die mögliche Ausdehnung dieser verschiedenen ·uppirungen, haben wir doch wenigstens im gasförmigen Zu- ınde den äussersten Grad der physikalischen Verdünnung, elchen wir hervorrufen können, und wir müssen daraus schlies- n, dass die mechanischen Gesetze der Verbindungen sich mit össerer Einfachheit in diesem als in jedem andern Zustande rstellen werden. Auch erhielt in der That diese Induction ne bedeutende Bestätigung durch folgenden Umstand, der von ay-Lussac entdeckt und bewiesen worden ist, nämlich, ıss die luftförmigen Producte, die aus der Verbindung mehrerer ıse hervorgehen, wenn man sie mit ihren Bestandtheilen un- r gleichem Druck und gleicher Temperatur beobachtet, stets ıter einem gegebenen Volumen die Summen von ganzzahligen ultipeln oder höchst einfachen Submultipeln dieser Bestand- eile enthalten, und da alle bisher studirten Gase sich durch eiche Veränderung des Druckes und der Temperatur gleich- rmig ausdehnen, so giebt die so ausgedrückte Gewichtszu- ımmensetzung eines Volumens in derselben einfachen Form die ichtigkeit der Verbindung im gasförmigen Zustande als Fun- ion der Dichtigkeiten der gasigen Bestandtheile. Selbst wenn ch die Verbindung nicht in diesem Zustande zeigt, wenn man e so analysirt, wie sie vorliegt, so findet man immer, dass e durch sehr einfache Volumenverhältnisse der Substanzen, elche sie zusammensetzen, gebildet wird, und diese Einfach-

heit der Verhältnisse ist so einleuchtend, so allgemein, dass man sie aller Wahrscheinlichkeit nach betrachten muss, als sei sie von den mechanischen Bedingungen abhängig, unter denen die Verbindungen im gasförmigen Zustande vor sich gehen. Diess Ergebniss ist an sich selbst so wichtig und in seinen Folgen so fruchtbar, dass ich, bevor ich es in die Zahlenausdrücke der complexen Molecülärgruppen einführte, es für nützlich erachtete, seine numerische Bestätigung für verschiedene gasförmige Verbindungen, an denen man sie vollständig darthun kann, auf das Genaueste vorzunehmen, um durch die Zahlen selbst zu entscheiden, ob man bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse diess als ein ganz entschiedenes, oder nur als ein annäherndes Naturgesetz betrachten dürfe, was vom theoretischen Gesichtspuncte der Wissenschaft aus einen wichtigen Unterschied macht.

Diese Bestätigung ist sehr leicht, wenn man die Dichtigkeitszahlen der gasförmigen Bestandtheile und ihres gasförmigen Productes, so wie das Volumenverhältniss kennt, nach welchem sie sich zur Bildung des letztern verbinden. Nehmen wir z. B. die Bildung des Wassers. Nach den Erfahrungen von Humboldt und Gay-Lussac ist das Volumenverhältniss dabei 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Die Dichtigkeiten dieser beiden Gase sind bekannt. Nehmen wir die von Berzelius und Dulong; andererseits schliesst man auf die Dichtigkeit des Wasserdampfes direct aus Versuchen, welche von Gay-Lussac mit grosser Sorgfalt ausgeführt sind. Verbindet man diese Angaben durch Rechnung, so findet man, dass 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff sehr nahe 2 Vol. Wasserdampf geben, was wirklich ein sehr einfaches Verhältniss ist. Hält man sich aber mit Strenge an die Zahlen, so würden diese beiden Vol. Dampf in der That aus 1,0056 Sauerstoff und 2,0113 Wasserstoff hervorgehen. Der Unterschied dieser Angabe und des einfachen Resultates wäre zweifelsohne fast immer bei gewöhnlichen Versuchen zu vernachlässigen, und er ist auch ausserdem aller jener kleinen Fehler verdächtig, welche den auf Rechnung angewandten Experimentalergebnissen anhaften. Ist man gewiss, dass er bis in die Tausendtheile richtig sei? und bis zu welcher Decimalstelle kann man dafür einstehen?

Hier sind andere Beispiele. Die Chemiker geben gewöhnlich an, dass der Sauerstoff sein Volumen nicht ändere, wenn sich der Schwefel mit ihm verbindet, um schweflige Säure zu bilden, und die Kohle, um Kohlensäure zu liefern. Nehmen wir zunächst den ersten Fall. Thénard hat die Dichtigkeit des schwefligsauren Gases durch drei Versuche entschieden, die, wie er sagt, nur in den Tausendtheilen von einander abwichen. Andererseits hat Berzelius mit grosser Sorgfalt die Gewichtsanalyse dieses Gases gemacht, und endlich scheint die Dichtigkeit des Sauerstoffes hinreichend bekannt, da der Werth, den Dulong und Berzelius ihm zugestanden, kaum von demjenigen abweicht, welchen Arago und ich lange vorher erhalten haben. Diese Angaben verbinde man; sie werden besagen, dass 1 Vol. schweflige Säure nicht genau 1 Vol. Sauerstoff enthält, sondern 1,01 Vol., was für das Gesetz der einfachen Verhältnisse schon ein grosser Unterschied ist. In Wahrheit, es müssen sich ohne Zweifel bei der Gewichtsanalyse der Verbindung oder beim Messen ihrer Dichtigkeit kleine Fehler eingeschlichen haben. Vielleicht ist auch die schweflige Säure, wenn man sie wägt, dem Puncte ihres Flüssigwerdens zu nahe, als dass das allgemeine Gesetz der Ausdehnung permanenter Gase seine Anwendung in ganzer Stärke finden könnte, oder vielleicht würde schon der Schwefeldampf, der nach den Versuchen von Dumas so sehr dicht ist, in seiner Verbindung mit dem Sauerstoffe einige Spuren solchen Zusammentretens zeigen, wie sie sich gemeinhin im Zustande der Flüssigkeit darbieten. Alle diese Dinge sind möglich, wie es auch möglich wäre, dass wiederholte und noch genauere Versuche diesen Unterschied von $^1/_{100}$ Vol. könnten verschwinden machen. Aber es wäre nicht minder wahrscheinlich, dass sich der Sauerstoff in seiner Verbindung mit dem Schwefel um eine solche Quantität zusammenzöge. Wirklich sagt selbst Gay-Lussac, er habe gefunden, dass 100 Volumentheile dieses Gases ihm stets etwas weniger als 100 Th. schweflige Säure gegeben haben.

Die Resultate der Verbrennung der Kohle, welche neuerdings von Dumas und Stass veröffentlicht worden sind, führen zu einer ähnlichen Folgerung *). Wenn man ihre Zahlen

*) S. die vorhergehende Abh. Nach den Versuchen dieser bei-

anwendet und zugleich die Dichtigkeitszahlen des Sauerstoffes und der Kohlensäure von Dulong und Berzelius, so findet man, dass ein Vol. des letztern Gases nicht, wie man gewöhnlich annimmt, genau 1 Vol. Sauerstoff enthalten würde, sondern 1,00556, so dass sich noch eine kleine Contraction des Gases bei Verbrennung der Kohle finden würde. Die von Arago und mir gefundenen Dichtigkeitszahlen würden diese Zahl auf 1,00143 reduciren, d. h. sie würden den Unterschied von der Einheit in demselben Sinne obwalten lassen und viermal geringer machen. Auch für die Zusammensetzung des Wasserdampfes würden sie die Abweichung vom einfachen Gesetz der Volumina auf weniger als die Hälfte reduciren, ihr aber einen entgegengesetzten Sinn geben. Aber ungeachtet der Sorgfalt, welche Arago und ich bei unseren Bestimmungen anzuwenden versucht haben, möchte ich sie nicht für genauer halten als die, welche von Dulong und Berzelius so viele Jahre später unter Verbindung aller Hülfsmittel, welche ihnen die von ihnen selbst vervollkommneten und angewandten Wissenschaften der Chemie und Physik darbieten konnten, angestellt wurden.

Man wird hoffentlich nicht glauben, und Gay-Lussac weniger als irgend Jemand, dass die vorhergehenden Betrachtungen darnach streben, die Wichtigkeit seiner Entdeckung der einfachen Volumenverhältnisse, in denen sich die Gase verbinden, zu vermindern; im Gegentheile fordere ich jetzt dazu auf, dass man Versuche mache, die, wenn es möglich ist, genau genug sind, um diese Einfachheit zum Range eines entschiedenen Naturgesetzes zu erheben, oder seine Grenze der Genauigkeit festzustellen, wenn es nur annähernd gültig ist. Hier findet man einen Fall, der dem ganz ähnlich ist, welcher sich den Geometern in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Attraction darbot. Es war von der äussersten Wichtigkeit, zu wissen, ob das einfache Gesetz des Quadrates der Abstände streng richtig sei oder nicht, und man konnte diess nur dadurch entscheiden, dass man durch seine Anwendung die verwickeltsten planetarischen Erscheinungen erklärte. Eine unvollkommene

---

den Gelehrten ist das Gewichtsverhältniss der Kohle zum Sauerstoff in der Kohlensäure $^{75}/_{200}$ oder $^{3}/_{8}$.

Rechnung liess anfangs annehmen, dass diess Gesetz nur die wirkliche Hälfte der Bewegung der lunarischen Erdferne gebe, und man war in Zweifel, ob man nicht einige Veränderungen an demselben werde machen müssen, um es speciell auf den Mond anzuwenden. Aber eine weiter getriebene Annäherungsrechnung bewies, dass es die Bewegung der Erdferne ganz angebe, und eine gleiche seither auf alle Einzelheiten der planetaren Bewegungen angewandte Strenge der Deduction hat es in den ersten Rang der Naturgesetze erhoben.

Gay-Lussac wird nicht missbilligen, dass ich auch die strengen Beweise fordere, welche der Einfachheit der Verhältnisse, die er zuerst aufgefunden hat, einen ähnlichen Charakter verleihen können. Und wenn die Grösse des Beispiels, das ich berufen habe, mich berechtigt, hier meine ganzen Gedanken auszudrücken, so würde ich es wagen, es im Allgemeinen auszusprechen, dass bei den Anstrengungen, welche man jetzt macht, um der Gewichtsanalyse den äussersten Grad der Genauigkeit zu geben, den sie erreichen kann, man nicht stets und nicht zu hartnäckig darnach zu streben brauche, dass man seine Zahlenresultate auf einfache Bedingungen bringe, da sie doch bisweilen, besonders in den zusammengesetztesten Verbindungen, nur einen hohen Grad der Annäherung haben können; denn man würde vielleicht so die Anzeigen wirklicher Phänomene, denen nachzufolgen zur Aufklärung der Mechanik der Verbindungen sehr wichtig wäre, unbeachtet lassen.

Nach Beendigung der vorhergehenden Erörterung nehme ich die Gewichtsausdrücke der wirklichen Molecülärgruppen, welche die zusammengesetzten Producte bilden, wieder auf, betrachte ihre Bestandtheile im gasförmigen Zustande und drücke da die Gewichtsproportionen dieser Grundstoffe durch Volumenverhältnisse aus. Man sieht dann aus den Formeln selbst, dass die Gewichte der einfachen und zusammengesetzten Gruppen im Allgemeinen nicht proportional den Dichtigkeiten der Stoffe, die sie im gasförmigen Zustande bilden würden, angenommen werden können. Diese Gleichheit könnte nur unter gewissen, sehr besonderen numerischen Bedingungen stattfinden, und die Erfahrung sagt in vielen Fällen, wie, glaube ich, Dumas zuerst bemerkte, das Gegentheil. Die Einführung dieser Raumverhältnisse ändert übrigens gar nichts am absoluten Gewicht

der zusammengesetzten Gruppen, denn sie drückt da nur dieselben Gewichtsverhältnisse unter einer andern Gestalt aus, und die Werthe dieser Gewichte bleiben deshalb nicht weniger unvermeidlich unbestimmt. Aber diese neue Form, welche die Buchstabenausdrücke der Verbindungen in der chemischen Bezeichnung ändert, zeigt ihre eigenthümliche Zusammensetzung unter einem weit fasslichern physikalischen Gesichtspuncte und giebt sehr tiefe Analogien zwischen ihnen an, welche der abstracte Ausdruck der Gewichtsverhältnisse nicht angegeben hätte. Diess bei den als Beispiele von mir gewählten Verbindungsreihen zu zeigen, mache ich mich anheischig.

Wenn ich mich bei dieser Auseinandersetzung, die ich frei von jeder Hypothese zu machen suchte, nicht verirrt habe, so muss man als gewiss festhalten, dass die heutiges Tages als chemische Aequivalente der verschiedenen Stoffe angewandten Zahlen oder ihre Atomgewichte, wie man sie nennt, keine Beziehung, ich sage nicht der Proportionalität, sondern überhaupt keine irgend bekannte oder bestimmte Beziehung zu dem Gewicht der wirklichen moleculären Gruppen zeigen, welche chemisch die Körper bilden. Ich beeile mich, hinzuzufügen, dass dieser Schluss durch zahlreiche Versuche, die ich anstellte, um ihn zu beweisen, und deren Hauptresultate zu erwähnen ich später Gelegenheit haben werde, vollkommen bestätigt worden ist. Wenn man aber sieht, dass diese Zahlen einen so ausgebreiteten Nutzen und eine so einleuchtende Wirksamkeit für den Ausdruck der Gesetze einer successiven Ableitung der Verbindungen verschiedener Ordnung in jeder Productenreihe, wie auch zur Bekräftigung der Analogien dieser verschiedenen Reihen unter einander, haben, so sieht man sich gedrungen, sich zu fragen, ob es nicht möglich wäre, sie an irgend einen andern physikalischen Begriff zu knüpfen, der fähig wäre, zu erklären, oder wenigstens anzudeuten, in welcher Eigenschaft sie in den Mechanismus der Verbindungen eingreifen, damit man von dort aus die passendsten Bedingungen der Wahl stellen könnte, um ihnen einen wirklich phänomenalen Charakter zu geben. Diese Specification ist weit schwieriger festzustellen, als es war, diejenige abzuweisen, welche man ihnen schon zugestand. Auch werde ich, ohne mir zu schmeicheln, als könnte ich sie aufstellen, nur versu-

chen, in einer nächsten Vorlesung wenigstens den Weg zu öffnen, der dahin eines Tages führen könnte, indem er sich auf ihre Anwendungen richtet. Zu dem Ende will ich an die verschiedenartigen Betrachtungen physikalischer und chemischer Natur erinnern, mit deren Hülfe man die den Aequivalenten wirklich zugeschriebenen Werthe bestimmt, oder die man als Hauptgrundsatz zur Anwendung bei der Wahl derselben vorgeschlagen hat. Ich werde die gemeinschaftlichen Charaktere aufsuchen, welche diese Bestimmungen ihnen geben, und indem ich durch diesen umgekehrten Beweis ausmache, dass sie keine moleculäre Anwendung haben können, will ich zu zeigen versuchen, welches bei dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft die Art sei, wie man ihnen am wahrscheinlichsten einen Theil am Mechanismus der Verbindungen zuschreiben könnte.

L.

Ueber Darstellung der Metalle auf nassem Wege und über die Vervielfältigung vertieft gravirter Kupferplatten durch Galvanismus.

Von

Dr. L. ELSNER.

(Nebst einer Kupferbeilage.)

Seit dem Jahre 1800, wo Ritter und Sylvester zuerst die Ansicht aufstellten, dass die Fällung eines Metalles aus seiner respectiven Lösung, durch ein anderes Metall, der Wirkung der Elektricität zuzuschreiben sei, welche Ansicht 1806 durch Bucholz bestätigt wurde, seit dieser Zeit ist so viel in diesem Theile der Naturwissenschaft Wichtiges gefördert worden, dass es in der That bald nöthig sein dürfte, die geschichtliche Entwickelung dieser Fortschritte in einem klaren Zusammenhange kritisch zusammenzustellen. Noch ist diese Zeit nicht da, allein auch ein geringer Beitrag hierzu dürfte wohl schon an der Zeit sein, und gerade dieser Aufsatz soll einen kleinen Beitrag zu solch einer, später einmal, im ausgeführten und grösseren Maassstab, nöthigen Darstellung liefern. Eine,

wenn auch nur überblickliche, aber doch recht lobenswerthe Zusammenstellung von hierauf Bezug habenden Thatsachen hat vor Kurzem Thomas Spencer in einer in Glasgow erschienenen Broschüre geliefert, die auch noch in der Hinsicht von Interesse ist, dass sie die praktische Anwendung des Galvanismus besonders hervorhebt; sie ist unter dem Titel: *Instructions for the multiplication of works of art in metal by voltaic electricity, by Th. Spencer. 1840.* erschienen, und ich werde Gelegenheit haben, wieder auf diese Schrift zurückzukommen, eben so wie auf die Schrift des Herrn Dr. Jacobi: *die Galvanoplastik*, deren Tendenz aber vorzugsweise die praktische Anwendung des Galvanismus ist, wie ich als hinlänglich bekannt voraussetzen darf.

Ich gestehe, dass ich mit ganz besonderem Interesse die Untersuchungen von Becquerel von jeher gelesen habe, und sie sind in der That von vielem Werth, nicht allein in wissenschaftlicher Hinsicht, sondern sie scheinen auch von grosser praktischer Bedeutung werden zu können, wie nach den letzten Notizen Bècquerel's zu hoffen ist. Ich kann hier nur die Arbeiten des genannten Chemikers andeuten; sie sind: Becquerel *über Entstehung unlöslicher krystallisirter Fossilien durch elektrische Ströme. Jahrbuch für Chemie und Physik* von Schweigger, Bd. 28. N. R., und Becquerel *über Anwendung der galvanischen Elektricität zu Zwecken der Industrie und besonders zur Gewinnung des Silbers und anderer Metalle aus den Erzen*, welche letztere Arbeit ich nur kenne aus Dingler's *polytechn. Journal, B. LXXII. Augustheft 1840*, worin aber das eigentliche Verfahren *nicht* angegeben ist. In demselben citirten Bande des *Jahrbuchs für Chemie und Physik* von Schweigger, in welchem sich die Notizen Becquerel's befinden, nämlich im 28. Bande N. R., ist auch ein recht interessanter Aufsatz: *über Darstellung der Metalle im festen Zustande durch Einwirkung des galvanischen Stromes* von Wach enthalten, dessen Resultate Spencer nicht bekannt gewesen zu sein scheinen, denn er hat der Versuche Wach's nicht erwähnt. Da diese Versuche sehr leicht anzustellen sind, so sind sie auch ganz besonders dazu geeignet, die mögliche Darstellung der Metalle im *festen* Zustande auch auf nassem Wege zu zeigen, und es ist in der That von grossem

Werth, zwei Methoden zu kennen, mittelst deren man sich krystallisirte Metalle verschaffen kann, einmal durch die Methode der Schmelzung, und alsdann noch durch die eben erwähnte, vermöge galvanischer Einwirkung. Ich habe die Versuche Wach's wiederholt und in der Hauptsache dieselben Resultate erhalten; allein ich hatte nicht blos die Absicht, die Versuche zu wiederholen, sondern noch meine eigenen Beobachtungen hierbei anzuknüpfen, was ich auch nachstehend thun will.

Wach bedient sich zur Reduction der Metalle im festen Zustande auf nassem Wege eines an beiden Enden offenen Glascylinders, der an einem seiner Enden mittelst Blase verschlossen worden ist; in diesen Cylinder wird ein Zinkstab gesteckt und der so vorbereitete Apparat in die Metalllösung eingetaucht, aus welcher man das Metall im festen krystallinischen Zustande zu erhalten wünscht. Die Metalllösung giesst man in ein Zuckerglas, legt über den Rand desselben ein Bretchen, welches mit einem runden Loch versehen ist, und steckt durch dieses den leeren, mit Blase verschlossenen Cylinder, in welchem sich der Zinkstab befindet. Ganz desselben Apparates habe ich mich bei meinen Versuchen bedient und dabei ganz dasselbe beobachtet, was Magnus auch schon gefunden hat, dass nämlich stets die Flüssigkeit in der Röhre emporsteigt, in welcher der Zinkstab steckt, nämlich die dünnere zur dichteren; denn in dem Maasse, als die Metalllösung, welche in dem äusseren Glascylinder enthalten ist, durch Fällung des Metalls concentrirt wird, in demselben Maasse wird die Flüssigkeit durch Aufgelöstwerden des Zinks in der Glasröhre, welche den Zinkstab enthält, concentrirter; eben so habe ich ganz deutlich die Gasentwickelung am Boden der Blase bemerkt, als ich bei oft und in ziemlich grossem Maassstabe wiederholten Versuchen, Kupfer im festen Zustande aus Kupfervitriollösung durch die eben beschriebene Methode darzustellen, meine Aufmerksamkeit besonders hierauf richtete. — Es ist bekannt, dass das sich entwickelnde Gas Sauerstoff ist, welcher durch die Blase an das Zink tritt, letzteres oxydirt und so dasselbe fähig macht, sich mit der Säure der reducirt werdenden Metalllösung zu verbinden. — Noch bemerke ich, wie schon Wach darauf hinweist, dass die *feste* Metallaus-

scheidung nur ihren Grund habe in der Verminderung der Raschheit des elektrischen Stromes, denn ein mit dreifacher Lage von Blase überzogener Zink- oder Eisenstab gab *festes cohärentes* Kupfer, während ein *nicht* überzogener Stab nur *pulveriges*, nicht cohärentes, gab. — Die Metalle, welche Wach auf die eben genannte Weise aus ihren Auflösungen im regulinischen und festen Zustande darstellte, waren Spiessglanz, Wismuth, Zinn, Platin, Silber, Kupfer; jedes dieser Metalle legte sich an die Blase an und wuchs, wie dieses besonders bei Silber und Zinn der Fall war, in langen Verästelungen von der Blase aus in die reducirt werdende Metalllösung herab. Ausser diesen eben erwähnten Metallen suchte ich noch auf dieselbe Weise Arsenik, Kadmium, Gold, Eisen, Blei im festen Zustande darzustellen. Es schien mir bei diesen Versuchen von besonderem Interesse, auf die Form aufmerksam zu sein, in welcher sich die Metalle regulinisch ausschieden, da bekannt genug ist, dass verschiedene Methoden bei der Darstellung der Körper im krystallinischen Zustande, Einfluss haben auf die Form der sich ausscheidenden Körper. Ich wollte sehen, ob vielleicht auf diese Weise bei einigen Metallen ein dimorphes Auftreten wahrnehmbar sei; ich habe aber in der Hauptsache gefunden, dass die Form der auf nassem Wege im festen Zustande dargestellten Metalle dieselbe ist, als wenn man die Metalle schmilzt und auf die bekannte Weise zu krystallisiren sucht. — Die Bemerkungen, welche ich für die einzelnen Metalle zu machen nöthig habe, werde ich nun anführen. Silber hat Wach auf die Weise reducirt, dass er, statt Zink in den innern mit Blase verschlossenen Glascylinder zu thun, Quecksilber hineingoss, und diesen in eine Silberlösung einsenkte, bestehend aus 1 Drachme salpetersaurem Silberoxyd, gelöst in 2 Unzen destillirtem Wasser; — er erhielt so sechsseitige Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung und auch Granatoëder, oft 1‴ stark und ½ bis ¾″ lang. Als ich gerade so verfuhr, erhielt ich ebenfalls lange spiessige Krystalle; es schien demnach, als wenn das Silber auch in einem andern System krystallisiren könne, als im regulären. Als ich statt Quecksilber in die mit Blase verschlossene Röhre einen Zinkstab einsetzte, so erhielt ich kleine würfelförmige und moosförmige Ablagerungen von gediegenem Silber, gerade so, wie es in der Natur vorzukom-

men pflegt. Als ich die spiessigen Krystalle genauer untersuchte, fand ich bald, dass sie *nicht* reines Silber, sondern *Silberamalgam* waren, welches bekanntlich auch im natürlich vorkommenden Zustande in Granatoëdern krystallisirt. Die säulenförmigen Krystalle waren demnach nichts weiter als Granatoëder, die scheinbar als sechsseitige Säulen erschienen, zugespitzt mit den Flächen eines Rhomboëders. *Blei* erhielt ich durch Reduction mittelst Zink aus einer Lösung des essigsauren Bleioxyds in einer *zusammenhängenden* Platte, die deutlich zusammengesetzt erschien aus bleigrauen vierseitig-tafelförmigen Krystallen.

Zinn erhielt ich in ausgezeichnet schönen und *zoll*langen nadelförmigen Krystallen, als ich, gerade so wie Wach, 1 Theil Zinnsalz in 6 Theilen Wasser auflöste, welches ich mit etwas Salzsäure angesäuert hatte. Unter allen Metallen eignet sich vorzugsweise das Zinnsalz dazu, um die baumähnlichen gabelförmigen Vegetationen des krystallinisch sich ausscheidenden Metalles zu zeigen, und macht besonders für Vorträge diesen Versuch sehr geeignet, um die Darstellung von sogenannten Metallbäumen zu zeigen. Die prismatischen Krystalle waren deutlich rechtwinkelige vierseitige Säulen, und man dürfte daher wohl berechtigt sein, das Zinn als in dem viergliederigen System krystallisirend aufzuführen, da, so viel mir bekannt ist, bisher nur das Zinn beim Ausschmelzen unregelmässig krystallinisch beobachtet worden ist. Die Annahme scheint eine Bestätigung auch darin zu erhalten, dass die bekannte Verbindung, der Zinnstein, auch in dem viergliederigen System krystallisirt.

Cadmium erhielt ich als graue, moosartige, wenig zusammenhängende Absonderung an dem Boden der Blase.

Eisen erhielt ich auf die Weise als metallischen Ueberzug in Formen, die dem regulären System anzugehören schienen, als ich, nach der Angabe von Capitaine, einen Zinkstab in eine kochende neutrale Auflösung von Eisenchlorür steckte und einige Stunden lang damit kochte. Nach der oben angegebenen Methode konnte ich an der Blase keine Ausscheidung von metallischem Eisen wahrnehmen, obgleich ich einige Wochen lang Eisenlösung mit dem Zinkcylinder, der sich in dem mit Blase verschlossenen Cylinder befand, in Berührung liess.

Arsen suchte ich auf dieselbe Weise regulinisch darzustellen, indem ich arsenige Säure in Salzsäure löste und in dem oben angegebenen Apparat der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzte. Allein nach mehreren Wochen hatte sich an der Blase kein reducirtes Metall gezeigt, aber die *inneren* Wandungen des Glascylinders, in dem sich der Zinkstab befand, waren mit einem metallischen Ueberzug von reducirtem Arsen bedeckt, der sich durch seine Verflüchtigung und die bekannten Reactionen charakterisirte.

Da ich auf diese Weise keine Krystalle von Arsen erhalten konnte, so sublimirte ich in zwei über einander gestülpten Schmelztiegeln ein Gemisch von arseniger Säure mit Kohlenpulver und erhielt auf diese Weise regulinisches Arsenik in deutlich *octaëdrischen* Formen; nach älteren Angaben werden ebenfalls als Krystallform des regulinischen Arsens Octaëder und Tetraëder angegeben. Die Form des natürlich vorkommenden Arseniks ist aber bekanntlich in dem drei und dreigliederigen System begründet. Demnach wäre auch Arsenmetall dimorph, von dessen Oxydationsstufe wir schon ein solches dimorphes Auftreten kennen. Vom Antimonmetall wird ebenfalls von Hauy angegeben, es krystallisire in Octaëdern; allein bei oft und in ziemlich bedeutender Menge durch Schmelzen dargestelltem krystallisirtem Antimon habe ich stets nur Krystalle des drei und dreigliederigen Systemes gefunden, wie es auch schon Marx gefunden hat. Ist die Angabe von Hauy begründet, so wäre demnach auch Antimonmetall dimorph, dessen Oxyd es bekanntlich auch ist, und es dürften die prismatischen Krystalle der arsenigen Säure sowohl als des Antimonoxyds als Säulen, in das drei und dreigliederige System gehörend, zu betrachten sein. Bei der Bildung der Antimonkrystalle auf trocknem Wege (die in der That nicht so leicht gelingt, wie diess etwa bei den ausgezeichnet schön zu erhaltenden Wismuthkrystallen der Fall ist, wenn man *genau* das Verfahren von Quesneville befolgt), habe ich bemerkt, dass sich bisweilen Krystallgruppen bilden, die aus einem einige Linien hohen thurmähnlichen Aufbau einzelner Krystalle bestehen, die alle parallel zweien Rhomboëderflächen an einander gewachsen sind. Bei einer Ausschmelzung waren alle Krystalle nach dieser Gesetzmässigkeit gebildet, und das Ganze hatte das Ansehen ei-

nes kleinen Waldes der niedlichsten Tannenbäumchen, ein Vergleich, der in der That richtig gewählt ist, hat man nur einmal diese Gruppirung gesehen. Arsenik sowohl wie Antimon zeigen dieselben kastenartigen Vertiefungen, wie dieses so deutlich bei dem gediegenen Wismuth der Fall ist, und sind auch in sofern interessant, als sie mit für die dynamische Ansicht der Bildung der Krystalle sprechen.

Bei der Reduction des *Goldes* auf nassem Wege nach der oben angegebenen Methode habe ich immer nur eine auf der äussern Seite der Blase des innern Cylinders abgelagerte Goldhaut erhalten, aber keine gesonderte Krystalle.

Kleine octaëdrische glänzende Krystalle von regulinischem *Kupfer* habe ich auf die Art erhalten, dass ich über eine sehr concentrirte Kupfervitriollösung vorsichtig durch einen kleinen, in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertes Wasser goss und durch beide Flüssigkeiten hindurch ein blankes Kupferstreifchen steckte, wo sich nach 10—14 Tagen in dem ruhig hingestellten Cylinderglase an dem Ende des Streifens, welcher in die Kupferlösung tauchte, kleine octaëdrische Kupferkrystalle abgesetzt hatten, während das obere Ende des Kupferstreifens oxydirt erschien. Ein Versuch, den, irre ich nicht, schon Becquerel angestellt hat. Nach dem Verfahren, welches Wach anwandte, um festes cohärentes Kupfer zu erhalten, und welches mit dem oben angegebenen gleich ist, erhält man nur aus krystallinischen Anhäufungen bestehende Kolben und warzenförmige Auswüchse, die aber so fest und dehnbar sind, wie es nur das reine Kupfer irgend sein kann.

Von dieser Anwendung des elektrischen Stromes zur Reduction der Metalle auf nassem Wege haben besonders, wie jetzt allgemein bekannt ist, die Reduction des *Goldes* und des *Kupfers* eine praktische Bedeutung erlangt, nachdem de la Rive, Jacobi, Spencer vorzugsweise sich zuerst damit beschäftigt haben, von diesem Gesichtspuncte aus die Reduction der Metalle auf nassem Wege aus der blossen Reihe der Versuche herauszuheben, in den weiteren Kreis der technisch-chemischen Praxis. — De la Rive hat seine Ansichten zuerst hierüber bekannt gemacht in der *Bibliothèque universelle de Genève, No. 50. Mars 1840,* übersetzt in Erdmann's und Marchand's *Jour-*

nal für praktische Chemie, 1840. XX. S. 157, unter dem Titel: *Ueber ein elektro-chemisches Verfahren, Silber und Messing zu vergolden.* Die Resultate meiner hierüber angestellten Versuche habe ich dem Vereine zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen zur Aufnahme in seine Verhandlungen übergeben, in welchen sie veröffentlicht werden sollen, wobei ich zugleich mit in Berücksichtigung gezogen habe die hierüber angestellten Versuche des Herrn Dr. R. Böttger, wie sie derselbe bekannt gemacht hat in den *Annalen der Chemie und Pharmacie, B. XXXV. H. 2. 1840.* — In diesem Aufsatze habe ich natürlich das Verfahren, auf nassem Wege zu vergolden, welches schon seit 1837 *) bekannt ist, mit erwähnt, da eigentlich auch dieses auf einer elektro-chemischen Niederschlagung des Goldes auf andere Metalle beruht.

Was nun die technische Benutzung der Niederschlagung des Kupfers auf galvanischem Wege anbelangt, so ist dieser Gegenstand durch die Schriften der Herren Jacobi und Spencer so bekannt, dass ich hierüber mir nicht weiter ein Wort zu sagen erlaube, indem durch die Mittheilungen dieser Schriftsteller ein Jeder leicht in Stand gesetzt ist, die hierauf Bezug habenden Versuche anzustellen. Ich habe im Laufe des Sommers 1840 theils selbst, theils unter meiner Leitung von Zöglingen des königl. Gewerbeinstituts fast alle auf diesen Gegenstand Bezug habende Versuche anstellen lassen und mich überzeugt, dass der *praktische* Werth der Galvanoplastik *bis jetzt* vorzugsweise darin besteht, durch dieses neue und gewiss höchst interessante Verfahren Copien und Abdrücke von einer solchen Schärfe und Genauigkeit zu erhalten, wie dieses durch keine andere bisher bekannte Methode irgend wie der Fall ist **). Es ist auch über diesen Gegenstand von allen Seiten her schon so Vieles wiederholt gesagt, dass ich es nicht für

---

*) *London Journal of arts, Mai 1837*, und frei übersetzt in den Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1837, von Prof. Schubarth.

**) Ob es noch gelingen wird, durch dieses Verfahren auch ganze Figuren *allen Anforderungen entsprechend* darzustellen, müssen noch später anzustellende Versuche entscheiden, da die bis jetzt hierüber bekannt gewordenen Erfahrungen, so weit ich dieselben kenne, noch zu keinem ganz genügenden Resultat geführt haben.

angemessen halte, hierüber weiter etwas zu sagen. Ich bin es mir selbst schuldig, an diesem Orte zu bemerken, dass zuerst die Fällung des Kupfers im cohärenten Zustande nach einer Angabe von Solly angestellt wurde, nämlich dadurch, dass die verdünnte Schwefelsäure in eine Blase geschüttet wurde und in diese der Zinkstab hineingehangen, der, mit einem Kupferdraht verbunden, an dem einen Ende die Platte trug, auf welche sich das metallische Kupfer niederschlagen sollte, indem nämlich die Blase in einer concentrirten Kupfervitriollösung hing. Dieses Verfahren erschien mir sehr bald als unpraktisch, und ohne die Mittheilungen von Jacobi oder Spencer damals zu kennen, wandte ich das Verfahren so an, dass ich statt der Blase einen an dem einen Ende mit Blase verschlossenen Glascylinder nahm, in welchen ich das metallische Zink mit der verdünnten Schwefelsäure hineinbrachte, und diesen Glascylinder in die Kupfervitriollösung einsenkte; aber gerade dieses Verfahrens haben sich in der Hauptsache, wie ich erst später las, die Herren Jacobi und Spencer bei ihren Versuchen bedient. — Ich habe im ferneren Verlaufe dieser Versuche bei Anwendung einer galvanischen Batterie in Erfahrung gebracht, dass auf diese Weise reducirtes Kupfer zwar in einer kürzeren Zeit zu der erforderlichen Stärke gefällt wird, dass aber sein Cohäsionszustand nicht mehr so innig ist, als wenn man die einfachen Apparate hierbei anwendet, bei deren Anwendung das gefällte metallische Kupfer eben so dehnbar ist, als ein auf gewöhnliche Weise erhaltenes reines metallisches Kupfer. Spencer giebt in seiner Schrift an, Gips-, Holz- oder Thonformen dadurch für den elektrischen Strom leitend zu machen, dass er sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd überstreicht und sie dann Phosphordämpfen aussetzt, die er dadurch erhält, dass er ein kleines Stückchen Phosphor in ein Gefäss legt, in welchem sich Alkohol befindet, diesen erhitzt und in die hierdurch entstandenen Dämpfe die mit Silberlösung überstrichenen Gips-, Holz- oder Thonformen hält, wodurch sich auf deren Oberfläche eine dünne silberweisse Schicht Phosphorsilber ablagert, durch welches diese Formen eben so leitend werden, als dieses bei Anwendung von Graphit, den man unter schmelzendes Stearin mischt, oder bei Abklatschungen von Klischirmetall der Fall ist. Ich habe auch diese Versuche von

Spencer wiederholt und völlig bestätigt gefunden. Allein zu grösseren Abgüssen habe ich folgendes Verfahren besonders geeignet gefunden: Ich rühre den gebrannten und fein gepulverten Gips, um mittelst desselben einen Abguss zu erhalten, statt mit Wasser, wie es gewöhnlich geschieht, mit saueren und *filtrirten* Molken an und mache dann den Abguss. Der so erhaltene Abguss wird, nachdem er trocken geworden ist, mit salpetersaurer Silberlösung überstrichen und so der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt; hierdurch wird der Abguss durch sich reducirendes Silber mit einem braunen Ueberzug auf seiner Oberfläche überzogen. Auf so einen Gipsabguss lagert sich das metallische Kupfer in dem galvanischen Apparat eben so gut und fest ab, als wäre er mit Phosphorsilber überzogen.

Bei der Correctheit, Schärfe und Schönheit aller Copien, die durch das galvanische Verfahren erhalten werden, lag es sehr nahe, dasselbe auch dazu anzuwenden, um gravirte Kupferplatten, die zum Kupferstich bestimmt sind, auf diese Weise zu vervielfältigen. Der grosse Werth und die mögliche Anwendung der Galvanoplastik für diese wichtige Kunst ist auch schon von Herrn Jacobi in seiner Schrift: *Die Galvanoplastik. Petersburg 1840*, hervorgehoben worden, auch ist von ihm schon, wenn auch oberflächlich, auf diejenigen Fälle aufmerksam gemacht worden, die wohl zu berücksichtigen sind, will man auf die gewöhnliche Weise gravirte Kupferplatten durch Galvanismus vervielfältigen. — Der Gegenstand ist so wichtig, dass ich einen ehemaligen Zögling des königl. Gewerbeinstituts, welcher zur Zeit in der Kupferstecherei der Anstalt beschäftigt ist, dahin vermochte, seine hierüber mit aller Sorgfalt angestellten Versuche und dabei gemachten Erfahrungen hierdurch zur öffentlichen Kenntniss zu bringen. Ich habe daher mit ihm zusammen nachstehenden Anhang ausgearbeitet.

Ueber die Vervielfältigung vertieft gravirter Kupferplatten auf galvanischem Wege. Von F. A. Knoblauch.

Der Apparat bestand aus einem hölzernen Kasten ohne Deckel, der mit Pech wasserdicht gemacht worden war, dann aus einem hölzernen Rahmen, $1\frac{1}{2}$ Zoll kleiner als der Kasten, $\frac{1}{2}$ Zoll hoch, auf einer Seitenfläche mit Messingdraht bespannt, so dass

dieses Drahtgitter eine förmliche Art Rost bildete, welcher in zwei Messingdrahtösen endigte. Auf diesen mit Henkeln versehenen Rost wurde die vollkommen mit Terpentinöl und Spiritus gereinigte (gestochene) Kupferplatte so gelegt, dass die gestochene Seite nach Oben kam (um die Fläche der Platte vollkommen metallisch zu erhalten, war sie noch mit verdünnter Salpetersäure abgespült worden), dann unmittelbar in den Kasten eingesenkt, der mit einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol halb gefüllt war. — Das dritte Stück des Gesammtapparates war wieder ein hölzerner Rahmen, eben so gross als der letztgenannte, 3½ Zoll hoch; dieser war mit einer Rindsblase so bespannt, dass er einen förmlichen Kasten bildete, dessen Boden die Blase, dessen Wände aus Holz und zum Schutz noch aus Blase bestanden. In diesem Kasten war Bindfaden so ausgespannt, dass eine ½″ starke Zinkplatte von der Grösse der Kupferplatte hineingehängt werden konnte, in einem Abstande von ¼ Zoll von der Blase. Die genannte Zinkplatte war mit Messingdrahtösen versehen, correspondirend mit denen des Rostes. Jetzt wurde dieser ebenfalls mit Henkeln versehene Apparat in den grössern Kasten eingelassen, dass er halb in die Auflösung des Kupfervitriols eintauchte, die correspondirenden Oesen der Zinkplatte und des Rostes mit starken kupfernen Leitungsdrähten verbunden und der Kasten, der die Zinkplatte enthielt, ¾ mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt.

Sehr bald bedeckte sich jetzt die eingelegte gravirte Kupferplatte mit aus der Kupfervitriollösung durch den elektrischen Strom metallisch gefälltem Kupfer. Die Auflösung des Kupfervitriols wurde stets concentrirt erhalten durch Hineinlegen von reinen Krystallen; ebenfalls wurde die verdünnte Schwefelsäure alle Tage erneuert.

Nach fünf Tagen war die Platte vollkommen dick genug. Die Ränder der nun eigentlich dreifachen Platte, denn auch auf der Rückseite hatte sich ein dünnes Kupferblech abgesetzt (welches bei anderen Versuchen durch Ueberziehen der Rückseite mit einem Wachsüberzug verhindert wurde), wurden abgefeilt. Die Rückseite löste sich sehr leicht, *leider nicht* so die andere Seite. Mit der grössten Sorgfalt war es endlich gelungen, durch Biegen und Prellen sie so weit von einander zu lösen, dass sie nur noch an einer Stelle zusammenhingen,

welche eine dunkle Waldpartie der Platte enthielt. Jetzt erinnerte sich der Künstler, der die Platte gestochen hatte, dass ihm jene Waldpartie zu dunkel geätzt habe und er deshalb mit dem Polirstahl sie habe überarbeiten müssen. Natürlich war nun nicht mehr an ein Trennen der Platten zu denken; die Stelle wurde herausgeschnitten und die so verstümmelte *erhabene* Platte gerade so behandelt, wie dieses mit der gestochenen Platte geschehen war. Die Platte nun, welche sich auf diese erhabene Platte niederschlug, trennte sich sehr leicht von derselben; sie enthielt natürlich jetzt die Zeichnung *vertieft* und konnte nun zum Abdruck wie jede auf die gewöhnliche Weise gravirte Kupferplatte, angewandt werden, indem, was die Treue der Originalplatte, verglichen mit der auf diesem Wege vertieft erhaltenen Kupferplatte anbelangt, nichts Uebereinstimmenderes gedacht werden kann, als die Abdrücke der Originalplatte, verglichen mit den Abdrücken der auf galvanische Weise erhaltenen Platte.

Der Grund, warum sich die Platte von der überpolirten gravirten Platte nicht lösen wollte, war folgender.

Die Linien, welche die Waldpartie ausmachten, waren dem Künstler zu breit, daher zu dunkel geworden; sie wurden daher mit dem Polirstahl zugedrückt und erhielten nun nebenstehende Figur *A*.



Diese überwölbten Gänge füllen sich nun vollkommen mit Kupfer an. Hieraus folgt, dass sich nun die beiden Platten nicht mehr trennen können. Geätzte Linien, die nicht mit dem Polirstahl überfahren sind, haben im Querschnitt nebenstehende Form *B*.

B.

Findet ein solches sehr leicht mögliches Anhängen der beiden Platten bei geätzten Platten statt, so ist dieses leider bei gestochenen eben so leicht möglich, denn am Ende einer Linie

kann man nicht vermeiden, dass sie die Form erhält, wie sie nebenstehende Figur *C*



im Längendurchschnitt zeigt, wodurch natürlich sogleich ein Aneinanderhängen der Platten entsteht.

Noch ein Uebelstand, der vielleicht weniger in Betracht kommt, wohl aber der Erwähnung verdient, ist, dass die besten Platten, was gerade bei grösseren Platten eher möglich ist als bei kleineren, hie und da schiefrige Stellen haben, d. h. sie sind rissig und enthalten kleine Poren, die sich nach dem Innern der Platte verlängern und nicht immer als gerade, sondern auch sehr oft als schräg laufende Canäle in die Platte hineingehen. Auch diese höchst feinen Canäle füllen sich mit Kupfer und können auf diese Weise der Grund werden, dass die Platten sich nicht von einander trennen lassen, wodurch es gar leicht geschehen kann, dass man sich die *kostbarsten* Platten hierdurch vernichtet.

Würdigt man die eben angeführten Uebelstände in ihrer ganzen Bedeutung, bedenkt man, dass es in der That nicht so leicht ist, einen oder den andern der eben genannten Uebelstände zu beseitigen, so dürfte das Verfahren, auf galvanischem Wege vertiefte, zum *Kupferstich* geeignete Platten darzustellen, für die Praxis nicht so leicht ausführbar sein, wie dieses für den ersten Blick scheinen möchte. Mit grösserer Sicherheit wäre demnach das galvanische Verfahren anwendbar zur Vervielfältigung *blos geätzter* Platten bei sogenannten *radirten* Zeichnungen *); ist aber nur im Geringsten der Polirstahl gebraucht, was bei *ausgeführten* Platten nicht vermieden werden kann, so sind solche gänzlich untauglich zur Vervielfältigung auf dem so eben beschriebenen Wege.

---

*) Wohin auch das von v. Kobell angegebene Verfahren, auf versilberte Kupferplatten mit Oelfarbe zu zeichnen und diese erhaltenen Platten durch das galvanische Verfahren zu vervielfältigen, gehört; nach dieser Methode sind sehr correcte Abdrücke erhalten worden. Statt der versilberten Kupferplatten wird man jetzt eben so gut mit Phosphorsilber überzogene Gipsplatten anwenden können.

Als Beweis, dass, wenn eine zur Vervielfältigung auf galvanischem Wege anzuwendende Originalplatte obige drei ungünstigen Eigenschaften nicht hat, dieselbe alsdann zur Vervielfältigung auf galvanischem Wege benutzt werden kann, um mittelst derselben wie mit einer gestochenen Platte zu druk-ken, ist dieser Abhandlung die kleine Landschaft im Abdrucke beigegeben worden, welche sich *in Nichts* von der Originalplatte unterscheidet, nur dass sie sich nicht vollständig gelöst hat, wie oben schon erwähnt.

LI.

Ueber die Zerstörung des Guss- und Schmiedeeisens im Wasser.

Von

ROB. MALLET.

(Athenäum. 1840. p. 968.)

Diese Mittheilung ist eine von denen, welche dem Institute (*Institution of civil engeneers*) mitgetheilt wurden, weil die Versammlung diesen Gegenstand für passend zur Bewerbung um die *Telford*-Prämien hielt. Der Verfasser, der lange damit beschäftigt war, auf Verlangen der *British Association* Versuche über diesen Gegenstand zu machen, bezieht sich im einleitenden Theil dieser Blätter auf den Inhalt jenes Berichts, den man als einen Abriss unserer Kunde über diesen Gegenstand im Jahre 1839 betrachten mag und der die Originaluntersuchungen enthält, die eine Grundlage der gegenwärtigen Resultate bilden. Der Mittheilung beigefügt ist eine trefflich ausgearbeitete Reihe von Tabellen dieser Resultate.

Aus diesen geht hervor, dass die metallische Zerstörung oder Zerfressung des Eisens in reinem Seewasser von 115° F. ihr Maximum und in reinem süssem Flusswasser ihr Minimum erreicht. Unter gewissen Umständen ist aber das Eisen noch einer besondern Zunahme der zerstörenden Thätigkeit unterworfen, z. B. gusseisernes Pfahlwerk an der Mündung solcher Flüsse, die der Ebbe und Fluth unterworfen sind. Die Ursache davon ist folgende: Da Salzwasser von grösserer Dichtigkeit ist als süsses Wasser, so bildet es zu bestimmten Zeiten der Fluth

eine untere Strömung, während die obere, die Fläche des Wassers, süss ist; kommen nun diese beiden verschiedenartigen Schichten in Berührung mit dem Metall, so bildet sich eine voltaische Säule von zwei flüssigen Elementen und einem festen, mithin wird ein Theil des Metalles sich im positiven Zustande elektrischer Thätigkeit gegen den andern befinden, und die zerstörende Thätigkeit gegen den ersteren Theil ist also vermehrt. So z. B. wird das untere Ende eines eisernen Pfahls unter den erwähnten Umständen positiv gegen das obere sein, und die Zerstörung des untern Theils wird durch den negativen Zustand des oberen verstärkt werden, während der obere selbst in gleichem Maasse geschützt sein wird. Aus diesem theoretischen Gesichtspuncte kann man mit Fug den wichtigen praktischen Schluss ziehen, dass die unteren Theile aller Gusswaaren, die dieser erhöhten Thätigkeit ausgesetzt sind, einen grösseren Durchschnitt haben sollten.

Die vermehrte zerstörende Kraft des faulen Seewassers lässt sich wohl auf die Quantität Schwefelwasserstoffsäure zurückführen, die durch das Verfaulen thierischer Substanzen im Schlamme frei wird und die wasserhaltigen Oxyde und Carbonate des Eisens in Schwefelverbindungen umwandelt, die sich wiederum, unter gewissen Bedingungen, reissend schnell weiter oxydiren, in schwefelsaure Salze verwandeln und weggewaschen werden. Daher die reissende Zerstörung des Eisens im Kloakenwasser grosser Städte, und der Bolzen an Maschinen, die zum Seewesen gehören und dem Grundwasser der Schiffe ausgesetzt sind. Dass die Zerstörungsthätigkeit in süssem Wasser am geringsten ist, darf man theilweise darauf zurückführen, dass diess eine schlechter leitende Flüssigkeit für die voltaische Säule ist, als Salzwasser.

Ferner zeigt sich, dass Schmiedeeisen den grössten Verlust durch heisses Seewasser erleidet, ein Umstand, der den Verfasser auf Untersuchungen in Betreff der zur See gebrauchten Siedekessel geleitet hat: nämlich, bei welchem Concentrationspuncte des Salzwassers, ob im verdünntesten Zustande, wenn das Kochsalz niederzufallen begonnen hat, oder auf einer höhern Stufe der Concentration, die zehrende Wirkung auf Schmiedeeisen am grössten sei? wobei er den wichtigen praktischen Nutzen hervorhebt, der aus dieser Kenntniss zu schöpfen ist.

Ausserdem ergiebt sich, dass die Entfernung der äusseren Haut von einem Gusswerk die zehrende Kraft des Salzwassers bedeutend vermehrt, so dass die angegebene Zerstörung unter diesen Umständen nicht viel weniger als die beim Schmiedeeisen beträgt, ja in reinem Flusswasser sogar grösser ist.

Ferner ergiebt sich, dass gekühltes Gusseisen schneller verzehrt wird, als dieselbe Sorte Gusseisen in feuchtem Sand gegossen, und dass die Grösse, der Durchschnitt und vielleicht die Gestalt eines Gusswerks Elemente des Maasses seiner Abnahme im Wasser sind. Die Erklärung dieser Thatsachen findet man in dem Mangel der Homogenität der Substanz und der daraus folgenden Bildung zahlreicher voltaischer Ketten, durch deren Thätigkeit die Zerstörung befördert wird. Ausserdem zeigt sich noch, dass die zerfressene Oberfläche aller dieser abgekühlten Gegenstände röhrenartig ist. Ferner sieht man, dass, bei Gusswerken von gleichem Gewicht, die mit massivem Durchschnitt eine verhältnissmässig grössere Dauerhaftigkeit besitzen, als die mit dünnen Ribben und Federn. Daraus ersieht man den grossen Vortheil, der sich erlangen lässt, wenn alle, besonders die zum Gebrauch unter Wasser bestimmten Gusswaaren, in Sand gegossen werden, um sich somit der grösstmöglichen Gleichmässigkeit ihrer Textur zu versichern.

Die eben festgestellten Grundsätze geben der oft beobachteten Thatsache, dass die hinteren Ribben von gusseisernem glatten Pfahlwerk weit schneller leiden als die vordere Seite der Pfähle, eine Erklärung, auch ist es wahrscheinlich, dass Gusswerke in trocknem Sand und Lehm aus diesen Gründen dauerhafter sein werden, als die in feuchtem Sand gegossenen. Das Hauptresultat aller dieser Versuche giebt dem welschen Gusseisen zum Gebrauch im Wasser und dem Eisen, das fest im Korn ist, einen Vorzug. Im Allgemeinen ist auch, je mehr homogen, je dichter und fester im Korn, und je weniger graphithaltig das Eisen ist, der Betrag der Zerstörung jeder Gusseisensorte um so kleiner.

Zunächst kommt nun der Verfasser auf die wichtige Frage des Schutzes, welchen Anstrich und Firniss gewähren. Bleiweiss wird augenblicklich in faulem Wasser zerstört, sei dieses süss oder salzig. In heissem Wasser am dauerhaftesten ist Kaut-

schuk in Steinöl gelöst, unter allen Umständen aber Asphaltfirniss oder gekochter Kohlentheer, den man auf das heisse Eisen streicht. Den Zinkanstrich, der jetzt gerade als Handelsartikel so bekannt ist, hat der Verfasser analysirt und seine Zusammensetzung so festgestellt:

Schwefelblei	9,05
Zinkoxyd	4,15
Zinkmetall	81,71
Eisenoxyd	0,14
Kiesel	1,81
Kohle	1,20
Verlust	1,94
	100,00.

Von vorn herein mag es wohl leicht erscheinen, eine brauchbare Mischung zu tüchtigem dauerhaftem Anstrich unter Wasser zu bereiten. Das schwarze Manganoxyd hat keinen Vortheil, als dass es gut austrocknet; die Mangelhaftigkeit aller Oelanstriche beruht auf der geringen Festigkeit ihrer Basen. Die Säuren, die sich in der Mischung aller trocknenden Oele finden, verlassen leicht ihre schwach positiven organischen Basen, Salze mit den Oxyden des Metalles zu bilden, dem sie aufgetragen werden. Darum müssen wir zur Verbesserung unserer Anstriche uns zu den Substanzen der organischen Gruppen wenden, die eine grössere Festigkeit als die fetten oder trocknenden Oele besitzen und die, anstatt Säuren oder Haloïde zu sein, basisch oder neutral sind. Die schwere ölige Masse, aus der Destillation des Harzes gewonnen und *Resineïn* genannt, und Eupion, welches man aus Rapssaat-Oel erhält, sind vorzüglich geeignet zu Basen solcher Anstriche. Begleitende Tabellen enthalten noch die Resultate der Zerstörung des Gusseisens im Seewasser, wenn es einer (voltaischen) Berührung mit verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zink, Kupfer und Zinn, und diesen Metallen einzeln ausgesetzt war, berechnet nach Quadratzollen der Oberfläche. Es zeigt sich, dass weder Messing noch Bronze irgend eine elektro-chemisch schützende Kraft über das Eisen im Wasser ausübt, sondern im Gegentheil seine Zerstörung befördert. Dieses ist jedoch blos ein besonderer Fall von dem folgenden allgemeinen Satze: Es seien nämlich drei Metalle vorhanden, A, B und C, von denen A elektro-positiv und

C elektro-negativ gegen B sind und die verschiedenen Legirungen 2A+C, A+C und A+2C eingehen; dann werde B mit A zugleich in eine auflösende Flüssigkeit getaucht, so wird B elektro-chemisch gesichert sein, A zerstört werden, und *vice versa*. Wenn eben so B mit C eingetaucht wird, so wird B gelöst oder zerfressen werden, C aber elektro-chemisch gesichert sein. Der Betrag des in jedem Falle erlittenen Verlustes ist nach Faraday's „*general law of Volta-equivalents*“ bestimmt; die Tabellen geben an, dass der Verlust, den Gusseisen im Seewasser erleide, zu dem Verlust, den eine gleiche Oberfläche desselben Gusseisens in Berührung mit Kupfer erleidet, sich verhält wie 8,23 : 11,37, und dass, als Gusseisen in Contact mit einer Legirung von 7 Atomen Kupfer und 1 Atom Zink war, das Verhältniss 8,23 : 13,21 betrug, so dass also die Hinzufügung eines elektro-positiven Metalles zum Kupfer (in obigem Verhältniss) eine Legirung (in der That ein neues Metall) hervorbringt, welche grössere elektro-negative Kraft gegen das Eisen zeigt, als das Kupfer selbst. Der Verfasser bespricht verschiedene gleich wichtige Resultate und ist deshalb in den Stand gesetzt, durch chemische Bezeichnung eine Legirung „ohne Wirkung“ oder eine solche zu liefern, die in Gegenwart des Eisens und eines Lösungsmittels, des ersteren Lösung weder beschleunigen, noch verzögern würde, von deren Bestandtheilen der eine unbedeutend positiv-, der andere wenig negativ-elektrisch gegen Eisen ist. Diese Resultate gestatten einige annähernde Schritte zur Lösung des wichtigen Problems, das der Verfasser in seiner frühern Mittheilung aufstellte, nämlich die Auffindung einer Art elektro-chemischen Schutzes, dergestalt, dass, während das Metall (Eisen) bewahrt ist, auch das Schutzmittel nichts leiden darf und einen unveränderlichen Schutz gewährt.

Eine andere Tabelle liefert speciell die Resultate der Wirkung des Seewassers auf Gusseisen in Anwesenheit von Kupfer und Zinn oder ihrer Legirungen. Es stellt sich heraus, dass, da Kupfer und Zinn beide elektro-negativ gegen Gusseisen sich verhalten, alle ihre Legirungen, wenn gleich in sehr verschiedenen Graden, das Maass der Zerstörung des Gusseisens in Seewasser vermehren oder beschleunigen. Das Maximum der Zunahme wird durch Zinn allein hervorgebracht, ein

Zeichen, dass dieses Metall (im Widerspiel zu dem, was man früher glaubte) mehr elektro-negativ gegen Gusseisen ist, als Kupfer. Daher die wichtige praktische Regel, dass, wo unter Wasser eiserne Gegenstände in Berührung mit einer von beiden Legirungen, Messing oder Bronze, sein müssen, das gemeine Messing oder Kupfer mit Zink bei weitem vorzuziehen ist. Diese Experimente können gleichfalls dazu dienen, die Trüglichkeit vieler patentirter sogenannter Präservative gegen Oxydation darzuthun, die man mit so grosser Charlatanerie vor's Publicum bringt.

Gegen Ende geht der Verfasser zu den specifischen Gewichten des Gusseisens über, wovon Tabellen den vorhergehenden beigefügt sind. Die hier verzeichneten specifischen Gewichte sind von gleich grossen Würfeln Gusseisen genommen, welche durch die Hobelmaschine aus gleich grossen Barren geschnitten waren, die bei gleicher Temperatur auf gleiche Weise gegossen und in gleichen Zeiträumen abgekühlt wurden. Viele dieser Resultate weichen bedeutend von den durch Dr. Thompson und Mr. Fairbairn gelieferten ab, was der Verfasser dadurch erklärt, dass wahrscheinlich die des Dr. Thompson von Stücken des rohen Metalles genommen und die des Herrn Fairbairn (der in der Luft gleiche Massen abwog) mit Meissel und Feile aus der Masse geschnitten seien, bei welchem letzteren Process das Volumen einer Condensation unterworfen sein kann. Die Versuche des Herrn Fairbairn und Herrn Eaton Hodgkinson scheinen zu beweisen, dass die äusserste Stärke des Gusseisens in Verhältniss zu einer bestimmten Function des specifischen Gewichtes steht, welche 1) von der Menge des Gusses, 2) von der Tiefe oder Metallhöhe (*head of metal*), unter welcher der Guss vor sich ging, 3) von der Temperatur, bei der das Eisen in die Form gegossen wurde, und 4) von dem Verhältniss, in welchem der Guss abgekühlt wurde, abhängig ist. Auf einer andern Tabelle sind alle Eisensorten, mit denen Versuche gemacht wurden, in Classen nach dem Charakter ihres Bruches geordnet, zu welchem Ende der Verfasser die Ausdrücke: 1) silberig, 2) asbestig, 3) scheckig, 4) hellgrau, 5) mittelgrau, 6) dunkelgrau angenommen hat, als hinlängliche Grundlage, um das gleichförmige System einer Nomenclatur der physikalischen Charaktere jedes

Gusseisens, als kenntlich an seinem Bruche, darauf zu bauen, und es ist in der That wünschenswerth, dass künftig die Experimentatoren dieses oder irgend ein anderes gleichförmiges System der Bezeichnung, statt der verworrenen, oft fehlerhaften Charakteristik, annähmen, die meistens an die Erscheinungen des Bruches von Gusseisen geknüpft wird.

Eine zwölfte und letzte Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Experimenten über den wichtigen Vorwurf der Dichtigkeitszunahme, den das Gusseisen erleidet, wenn man es unter bedeutender Metallhöhe giesst, eine Condensation, die bisher noch nicht auf Zahlen zurückgeführt worden ist. Die Tabelle zeigt diese Zunahme an grossen Güssen für je 2 Fuss Tiefe, von 2 bis 14 Fuss tief Metall. Zuerst findet eine reissende Dichtigkeitszunahme statt, unter 4 Fuss aber ein fast gleichmässiges Wachsen der Condensation. Die Wichtigkeit dieser Resultate fällt in die Augen, denn wenn die äusserste Stärke der Gusswaaren gewissermaassen abhängig von ihrem specifischen Gewichte ist, so können die Resultate der Experimente, die man in Bezug auf Stärke mit Gusswaaren von verschiedener Grösse oder unter verschiedener Metallhöhe gegossen, anstellt, nur dann vergleichbar gemacht werden, wenn man ihr veränderliches specifisches Gewicht mit in Rechnung bringt.

LII.

Ueber die in der Natur vorkommenden Aluminate.

Von

H. ROSE.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Die in der Natur vorkommenden Aluminate, der Spinell, der Pleonast und der Gahnit, werden, so wie der Corund, Sapphir und Rubin, welche bekanntlich aus reiner Thonerde bestehen, ausserordentlich schwer zersetzt und aufgelöst. Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten Klaproth bei der Analyse des Corunds fand, als er ihn vermittelst des kohlensauren Kali's aufschliessen wollte; es gelang diess nur durch Anwendung von Kalihydrat und selbst in diesem Falle nur schwer vollkommen.

Auch von Fluorwasserstoffsäure werden diese Mineralien nicht angegriffen. Abich wandte in neuerer Zeit zur Zersetzung derselben die kohlensaure Baryterde an, mit welcher sie bei starker Weissglühhitze in einem Sefström'schen Ofen behandelt wurden. Hierdurch wurde es ihm möglich, die Zersetzung vollständig zu bewirken, und ihm verdanken wir die richtige Kenntniss von der Zusammensetzung der Aluminate.

Abich wandte später auf gleiche Weise die kohlensaure Baryterde auch zur Zerlegung von solchen kieselsauren Verbindungen an, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen und in welchen ein alkalischer Bestandtheil vermuthet werden kann. Da diese Mineralien indessen leicht durch wässrige Fluorwasserstoffsäure zersetzt werden können, so wird man sich lieber dieser Methode, welche Berzelius schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat, bedienen, wenn auch bei Anwendung jener Säure die Kieselsäure des Minerals durch eine besondere Untersuchung vermittelst eines feuerbeständigen kohlensauren Alkali's bestimmt werden muss. Denn beide Analysen erfordern weniger Zeit und keine aussergewöhnlichen Apparate und Localitäten, wie die Anwendung der kohlensauren Baryterde in einem Sefström'schen Ofen, und geben wohl genauere Resultate, besonders wenn die zu untersuchende Verbindung viel Kalkerde enthält, welche schwer von der Baryterde zu trennen ist.

Indessen auch bei der Analyse der Aluminate kann die kohlensaure Baryterde völlig entbehrt werden, denn diese Mineralien werden so auffallend schnell und so vollständig im gepulverten Zustande durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zerlegt, dass man sich desselben in Zukunft gewiss immer zur Zersetzung derselben bedienen wird.

Ich wandte das zweifach-schwefelsaure Kali zuerst bei der Analyse des Chlorospinells von Slatousk an, eines Minerals, das von meinem Bruder beschrieben worden ist, welcher auch die Resultate meiner Analysen bereits mitgetheilt hat (*Bericht der Verhandl. der Acad. der Wissenschaften zu Berlin*, Mai 1840. S. 110). Das Mineral wurde in einem Stahlmörser zum feinsten Pulver gebracht und, ohne vorher in einem Achat-, Feuerstein- oder Calcedonmörser gerieben worden zu sein, in einem geräumigen Platintiegel mit einem Ueberschusse von zwei-

fach-schwefelsaurem Kali durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge vorsichtig geschmolzen; das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig floss und das Pulver sich vollständig aufgelöst hatte. Es war dazu nur ¼ Stunde erforderlich. Der geschmolzene Kuchen löste sich vollständig in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auf, in welcher die Bestandtheile des Minerals nach bekannten Methoden bestimmt wurden.

Alle Chemiker, welche sich mit der Untersuchung von den in der Natur vorkommenden Aluminaten beschäftigt haben, geben Kieselerde als einen Bestandtheil, zuweilen sogar als einen nicht unbeträchtlichen derselben an. Da nach dem Schmelzen des Pulvers vom Chlorospinell mit zweifach-schwefelsaurem Kali die geschmolzene Masse sich vollständig ohne Rückstand in Wasser auflöste, so konnte im Minerale keine Kieselerde enthalten sein, denn diese hätte bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleiben müssen. Ich konnte auch unter den Bestandtheilen des Minerals Kieselerde nicht auffinden, obgleich dasselbe im Talkschiefer, also in einem Silicate, eingewachsen ist.

Diess brachte mich auf die Vermuthung, dass die Kieselerde nicht ursprünglich in den in der Natur vorkommenden Aluminaten enthalten sei, sondern vielleicht nur durch Behandlung des Mineralpulvers in einem Achat- oder Feuersteinmörser von der Masse desselben abgerieben worden sein könnte. Eine Reihe von Untersuchungen, die ich deshalb anstellte, bestätigten meine Vermuthung vollkommen.

Ich untersuchte zwei Arten von Corund; die eine war von weisser, die andere von bräunlicher Farbe. Sie wurden beide im Stahlmörser zum feinsten Pulver gebracht und auf die oben beschriebene Weise mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzenen Massen lösten sich vollständig in Wasser zu vollkommen klaren Flüssigkeiten auf.

Wurde zu dem Pulver des Corunds auch nur 1 p.C. Kieselerde hinzugesetzt und die Mengung auf gleiche Weise mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, so blieb bei der Auflösung der geschmolzenen Masse die hinzugesetzte Kieselerde ungelöst zurück.

Wurde Corund, nachdem er im Stahlmörser zum feinsten

ulver gebracht worden war, im Achatmörser längere Zeit mit
Vasser gerieben, darauf getrocknet und mit zweifach-schwe-
lsaurem Kali geschmolzen, so wurde eine geschmolzene Masse
halten, welche sich nur mit Hinterlassung von Kieselerde in
Vasser auflöste.

Wurde auf gleiche Weise Spinell von Åker in Schweden,
er oft innig gemengt mit Silicaten, namentlich mit Glimmer
emengt vorkommt, und Gahnit von Fahlun im Stahlmörser
hr fein gepulvert und mit saurem schwefelsaurem Kali be-
andelt, so lösten sich die geschmolzenen Massen vollständig
Wasser auf.

Alle diese Mineralien enthalten daher keine Kieselerde,
owohl dieselbe als Bestandtheil in allen Analysen derselben
ngegeben wird.

So vortheilhaft das saure schwefelsaure Kali zur Unter-
uchung der auf andere Weise so schwer zu zersetzenden Alu-
inate angewandt werden kann, so wenig kann dasselbe zur
ersetzung von Silicaten benutzt werden. Feldspath, mit sau-
em schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, wird nur zu
nem geringen Theile zersetzt. Es zeigt sich hierdurch, welch
ne ungleich stärkere Säure die Kieselerde als die Thonerde
t, wenn letztere als Säure auftritt. Denn nur dadurch, dass
ie Thonerde gegen Schwefelsäure sich immer als Base ver-
ält, wird die Zerlegung der Aluminate durch saures schwe-
lsaures Kali so leicht bedingt. Die Kieselerde hingegen ist
egen Schwefelsäure nie Base und gegen starke Basen eine
arke Säure, und deshalb werden die Silicate, besonders die,
elche viel Kieselerde enthalten, so schwer durch saures schwe-
lsaures Kali zersetzt.

LIII.

Bemerkungen über das Arsenikwasserstoffgas.

Von

H. ROSE.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Man bedient sich, nicht nur um die Gegenwart des Arsenikwasserstoffgases zu erkennen, sondern auch um jede Spur desselben zu zerstören, einer Quecksilberchloridauflösung, in welcher dieses Gas einen gelben Niederschlag hervorbringt, der einen Stich in's Bräunliche hat und sich dadurch von der Fällung unterscheidet, welche durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Quecksilberchloridauflösungen entsteht.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist ganz unbekannt: Stromeyer scheint der einzige gewesen zu sein, welcher ihn untersucht hat. Nach ihm bildet das Arsenikwasserstoffgas mit einer Quecksilberchloridauflösung arsenige Säure und Quecksilberchlorür, und endlich ein Amalgam von Quecksilber und Arsenik.

Der Niederschlag zersetzt sich durch Aufbewahrung unter vielem Wasser; er wird schwarz und besteht endlich aus blossen Quecksilberkügelchen. Die über demselben stehende Flüssigkeit enthält Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure.

Diese Zersetzung ist vollkommen der ähnlich, welche durch Wasser in dem Niederschlage bewirkt wird, der in Quecksilberchloridauflösungen durch Phosphorwasserstoffgas erzeugt wird und der dadurch in Quecksilber, in phosphorige Säure und in Chlorwasserstoffsäure zerfällt. Es geschieht jedoch diese Zersetzung schneller, als es bei der durch Arsenikwasserstoffgas gebildeten Fällung der Fall ist.

Auch gegen verdünnte Salpetersäure verhalten sich beide Niederschläge ähnlich. Sie werden durch dieselbe bei sehr gelinder Erwärmung in Quecksilberchlorür verwandelt, während das Arsenik oder der Phosphor in derselben durch die Säure oxydirt wird.

Die durch Wasser und verdünnte Salpetersäure ähnliche Zersetzung beider Niederschläge setzt auch eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung voraus, eine Vermuthung, welche sich

durch die quantitative Analyse bestätigte, nach welcher der durch Arsenikwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösung erzeugte Niederschlag nach der Formel $As_2Hg_3 + 3Hg\,Cl$ zusammengesetzt sich erwies.

Diese Fällung unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösung erzeugten dadurch, dass jene wasserfrei ist, diese aber 3 At. Wasser enthält. Diess ist der Grund, warum beide Niederschläge sich bei erhöhter Temperatur ganz verschieden verhalten. Der aus Phosphor- und Chlorquecksilber bestehende enthält so viel Wasser, dass dadurch die ganze Menge des Chlors in Chlorwasserstoff, das bei der Erhitzung gasförmig entweicht, und der Phosphorgehalt in phosphorige Säure, welche durch die erhöhte Temperatur in Phosphorsäure sich zersetzt, verwandelt wird.

Die durch Arsenikwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösung gebildete Fällung giebt hingegen durch's Erhitzen nichts Gasförmiges, wohl aber sublimirt sie vollständig, wobei sie in Quecksilberchlorür und in metallisches Arsenik zersetzt wird. Es sublimirt dabei eine kleine Menge einer gelbröthlichen Substanz, welche aus Quecksilber, Chlor und Arsenik besteht und vielleicht unzersetzte Substanz sein kann. Bisweilen zeigt sich im Sublimat eine geringe Menge von Quecksilber.

Durch die Zusammensetzung des Niederschlages, welcher in Quecksilberchloridauflösungen durch Arsenikwasserstoffgas entsteht, so wie durch das Verhalten desselben gegen Wasser, wird die Zusammensetzung jenes Gases, wie sie von Dumas und Soubeiran angegeben ist, vollkommen bestätigt.

Der Niederschlag, welcher durch *Antimonwasserstoffgas* in Quecksilberchloridauflösung hervorgebracht wird, hat eine andere Zusammensetzung als der, welcher durch Phosphor- und Arsenikwasserstoffgas in jener Auflösung sich erzeugt, woraus man auf eine Zusammensetzung des Antimonwasserstoffgases schliessen kann, welche von der des Phosphor- und Arsenikwasserstoffgases abweicht.

LIV.

Ueber die Bromsäure und ihre Salze *).

Von

RAMMELSBERG.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Seitdem das Brom im Jahre 1826 von **Balard** entdeckt wurde, ist es oftmals Gegenstand der Untersuchung gewesen. **Balard** selbst hat, **Gay-Lussac**'s vortreffliche Arbeit über das Jod sich zum Muster nehmend, die wichtigsten Verhältnisse des neuen Elementarstoffes mit Klarheit und Genauigkeit erörtert. Auch nach ihm sind einzelne Beiträge zur Vervollständigung unserer Kenntnisse des Broms erschienen, und insbesondere hat **Löwig**, begünstigt durch die Gelegenheit, welche die Salzquellen zu Kreuznach darbieten, mit grösseren Quantitäten der Substanz zu arbeiten, seine Aufmerksamkeit auf einzelne Verhältnisse derselben gerichtet.

Dennoch lässt sich nicht läugnen, dass mehrere Puncte in der Geschichte dieses interessanten Körpers bisher noch ziemlich unvollständig bekannt waren und unter diesen insbesondere seine Verbindungen mit dem Sauerstoffe. Denn während man deren beim Chlor und Jod bereits seit längerer Zeit mehrere kennt, war vom Brom, welches doch durch seine Eigenschaften in vieler Beziehung zwischen jenen beiden in der Mitte steht, durch **Balard**'s Untersuchungen nur eine einzige Oxydationsstufe, die Bromsäure, bekannt, und von dieser selbst, so wie von ihren Verbindungen mit Basen, oder den bromsauren Salzen, existirten bisher nur vereinzelte Angaben, ja viele dieser Salze sind, wie die chemischen Lehrbücher zeigen, bis jetzt noch nicht einmal hervorgebracht worden.

Unter diesen Umständen schien es von mehrfachem Interesse zu sein, die Lücken, welche **Balard**'s Arbeit gelassen hat, durch neue Versuche auszufüllen und sowohl auszumitteln, ob es beim Brom nicht gleichfalls noch eine höhere

---

*) Hr. **Rammelsberg** hat von der Academie eine Geldunterstützung für seine wissenschaftlichen Arbeiten, namentlich für eine Arbeit über die bromsauren Salze erhalten. Er übersandte der Academie diese Arbeit, aus welcher das Folgende der kurze Auszug ist.

xydationsstufe, eine Ueberbromsäure, gebe, als auch wo mög-
ch alle Verbindungen der Bromsäure mit Basen darzustellen,
re Eigenschaften, ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten
höherer Temperatur zu bestimmen.

In der gegenwärtigen Arbeit, welche ich die Ehre habe,
r Academie vorzulegen, suchte ich den ersten Theil der Un-
rsuchung, nämlich die Frage über die Existenz einer Ueber-
omsäure, möglichst vollständig zu erörtern, habe den zwei-
n Theil jedoch, die Untersuchung der bromsauren Salze, bis
tzt nur auf einen Theil derselben ausgedehnt.

Spätere Versuche von Balard, welche die Auffindung
ner unterbromigen Säure zum Zweck hatten, haben gezeigt,
ss die Neigung des Broms, sich mit Sauerstoff zu verbinden,
Allgemeinen äusserst schwach ist. Bromsäure zersetzt sich
ter allen Umständen fast noch leichter als Chlorsäure und ist
dieser Beziehung mit der Jodsäure gar nicht zu vergleichen.
Viewohl also die Aussichten, das Brom auf einem höhern Oxy-
tionsgrad erhalten zu können, nicht sehr günstig waren, so
rfte man doch glauben, dass, wie beim Chlor, dieser höhere
xydationsgrad vielleicht eine festere Verbindung sein würde
s der niedere. Es wurden daher Methoden versucht, denen
nlich, durch welche es gelingt, Ueberchlor- und Ueberjod-
ure zu erhalten.

Bromsaures Kali verwandelte sich aber beim Erhitzen un-
r zuletzt eintretender lebhafter Feuererscheinung sogleich in
romkalium. Auch durch Chlorgas wird in der Auflösung bei
einer Temperatur und auch bei einem Ueberschusse an Basis
cht eine Zersetzung herbeigeführt.

Bromsäure selbst zerfällt bei der Temperatur von 120° in
rom und Sauerstoffgas.

Während jodsaure Baryt-, Strontian- und Kalkerde, wie
h früher gezeigt habe, beim Erhitzen sich in basisch-über-
dsaure Salze verwandeln, werden die entsprechenden brom-
uren Verbindungen ohne weiteres zu Brommetallen reducirt.

Weder unterchlorige Säure noch Uebermangansäure sind
Stande, Bromsäure höher zu oxydiren.

Durch diese verschiedenen Mittel, denen schon Balard
ele andere hinzugefügt hatte, ist es also nicht möglich, eine
eberbromsäure hervorzubringen.

Von den bromsauren Salzen habe ich die untersucht, deren Basen Kali, Natron, Ammoniak, Baryt-, Strontian- und Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd und Manganoxydul sind. Unter ihnen zeichnet sich das bromsaure Ammoniak durch die Eigenschaft aus, dass es sich nicht nur beim Erhitzen, sondern schon nach kurzer Zeit ganz ohne äussern Anlass mit einer heftigen Detonation in Brom, Stickgas und Wasser zersetzt, während wahrscheinlich auch Sauerstoffgas gleichzeitig frei wird oder ein Oxyd des Stickstoffes bildet.

Das bromsaure Kali, Natron und Silberoxyd sind wasserfrei. Die beiden ersten krystallisiren in Formen des regulären Systems; das letztere ist ein sehr schwerlöslicher pulverförmiger Körper; die bromsauren Salze von Baryt-, Strontian- und Kalkerde und von Bleioxyd enthalten 1 At. Wasser; das Barytsalz ist wegen geringer, das Kalksalz wegen grosser Löslichkeit nicht gut krystallisirt zu erhalten; die beiden anderen sind aber isomorph. Dasselbe gilt vom Zink- und Talkerdesalz, welche beide 6 At. Wasser enthalten und in regulären Octaëdern anschiessen. Das Kupfersalz enthält 5 At. Wasser. Bromsaures Manganoxydul zerlegt sich in wenig Augenblicken nach seiner Bildung, indem Brom frei wird und Manganoxyd sich abscheidet.

Mehrere dieser bromsauren Salze verbinden sich auf nassem Wege mit dem Ammoniak, was bisher noch nicht bekannt war. Das Kupfer- und Silbersalz nehmen jedes 2 Aeq., das Zinksalz 1 Aeq. Ammoniak und ausserdem 3 At. Wasser auf.

An diese Versuche schliesst sich noch die Auffindung eines Doppelsalzes von Quecksilberjodid und Quecksilberbromid, welches auf directem Wege gebildet wird und aus gleich viel Atomen beider Salze besteht.

LV.

eber das Verhalten der Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser.

Von

KARSTEN.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Hr. Karsten setzte die in der Sitzung vom 19. Nov. gefangenen Untersuchungen über das Verhalten der Salze bei rer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser am 7. Dec. fort d belegte die von ihm nach dem Verhalten der Salze geachte Eintheilung derjenigen Salze, welche sich beim Auflön in Wasser *nicht* zersetzen, in

Salze, bei welchen eine Auflösung mit wechselseitiger Absonderung stattfindet, in

Salze, bei denen die Auflösung mit einseitiger Absonderung, und in

Salze, deren gemeinschaftliche Auflösung ohne alle Absonderung bewerkstelligt wird,

rch Beispiele, aus welchen zugleich das constante Verhältniss r Salze in der gesättigten Auflösung bei einer bestimmten emperatur überzeugend hervorgeht.

Zu den Salzen mit wechselseitiger Absonderung gehören: ochsalz und Salmiak; — Kochsalz und Natronsalpeter; — ochsalz und Digestivsalz; — Kochsalz und salzsaure Baryterde; — Digestivsalz und Salmiak; — salzsaure Baryterde und almiak; — salzsaure Baryterde und Digestivsalz; — Salmiak d Ammoniaksalpeter.

Zu den Salzen mit einseitiger Absonderung gehören: Naonsalpeter und Barytsalpeter; — Natronsalpeter und Bleisaleter; — Kalisalpeter und Polychrestsalz; — Digestivsalz und olychrestsalz; — Digestivsalz und Kalisalpeter; — Barytsaleter und Bleisalpeter; — Kalisalpeter und Ammoniaksalpeter; — Natronsalpeter und Ammoniaksalpeter; — Kochsalz und Glauersalz; — Kochsalz und Bittersalz; — Natronsalpeter und laubersalz; — Natronsalpeter und Bittersalz; — Natronsalpeer und Zinkvitriol.

Zu den Salzen, bei deren gemeinschaftlicher Auflösung in Vasser keine Absonderung stattfindet, sind zu zählen: Kali-

salpeter und Bleisalpeter; — Kalisalpeter und Kochsalz; — Kalisalpeter und Natronsalpeter; — Kalisalpeter und Salmiak; — Salmiak und Barytsalpeter; — Salmiak und Polychrestsalz; — Kochsalz und Barytsalpeter; — Kochsalz und Polychrestsalz; — Kochsalz und Kupfervitriol; — Salmiak und Glaubersalz; — Bittersalz und Glaubersalz; — Glaubersalz und Kupfervitriol; — Glaubersalz und Polychrestsalz; — Bittersalz und Polychrestsalz; — salzsaure Baryterde und Barytsalpeter; — Barytsalpeter und Digestivsalz; — Glaubersalz und Kalisalpeter; — Bleisalpeter und Ammoniaksalpeter, und viele andere Salze.

Anhangsweise erwähnte Hr. Karsten derjenigen Salze, die sich nicht gemeinschaftlich bis zur Sättigung in Wasser auflösen lassen, ohne dass eine Absonderung durch schwer auflösliche Doppelsalze entsteht. Dahin gehören besonders: Kalisalpeter und Barytsalpeter; — Polychrestsalz und Zinkvitriol; — Polychrestsalz und Kupfervitriol; — Kupfervitriol und Zinkvitriol, und verschiedene andere Salze.

LVI.

Beobachtungen über die Temperatur in den Gruben von Wieliczka.

Von

L. ZEUSCHNER.

(Aus einem Schreiben an den Geh. Med. Rath Mitscherlich.)

Ich kann jetzt bestimmte Resultate von den Beobachtungen über die zunehmende Temperatur in der Tiefe der Gruben von Wieliczka vorlegen, welche diese Wahrnehmung, die in so verschiedenen Gruben erkannt war, bestätigen. Obgleich diese Saline sehr ausgedehnt ist, so finden sich dennoch wenige Puncte, die zu ähnlichen Beobachtungen geeignet wären, da nämlich das Gestein durch den starken Wetterwechsel gewöhnlich stark abgekühlt wird. Gewöhnlich hat es eine Temperatur, die beiläufig +11° C. beträgt. Passende Puncte, wo weder Luftzüge dae Gestein abgekühlt, noch Bergleute vor Kurzem gearbeitet hatten, wurden ausgesucht; sie fanden sich gewöhnlich an den äussersten Enden der Grube. Zu dieser Wahl waren mir be-

sonders behülflich die Herren Bergrath Pachmann und Markscheider Hrdina.

Die Versuche stellte ich mit drei Thermometern an, die Greiner in Berlin mit der bekannten Genauigkeit gearbeitet hatte. Die Länge der Thermometerröhren vom Nullpuncte übersteigt 26 pariser Zoll; jeder Grad ist in 5 Th. abgetheilt, so dass man mit Genauigkeit den vierten Theil eines Fünftel-Grades abschätzen kann. Die Thermometer sind in 100 Grade eingetheilt. Sie wurden in dazu gebohrte Löcher eingesenkt, die 14—15 Zoll tief und beiläufig 3 Fuss vom Gesteine entfernt waren. Die dazu gewählten Strecken hatten durchaus keinen Durchgang, das anstehende Gestein blieb allenthalben unangetastet. Das in das Bohrloch eingesenkte Thermometer wurde mit trocknem Sande umgeben, der in dem gewählten Puncte der Grube ein paar Tage früher vorbereitet wurde, und die Beobachtung gewöhnlich nach einer Stunde gemacht. Von 5 gewählten Puncten zeigten sich nur 3 zu ähnlichen Beobachtungen geeignet. Gleiche Temperaturen mit unbedeutenden Unterschieden haben sich wiederholt in 3mal angestellten Versuchen zu verschiedenen Jahreszeiten, nämlich am 10., 11. und 12. Januar 1839, am 19., 20. und 21. Jun. 1839, am 18. und 19. Febr. 1840. Die Tiefe der angegebenen Strecken ist von Hrn. Markscheider Hrdina bestimmt, vom Einfahrtsschachte Franz in pariser Fuss.

	Tiefe.	Januar 1839.	Juni 1839.	Februar 1840.
Strecke Wojciech im Spiza-Salze	192′p.	+10°,85 C.	+10°,80 C.	+10°,80 C.
Strecke Kunegunda Meridies	281′p.	+11°,55 C.	+11°,40 C.	+11°,55 C.
Strecke Neubauseeling, Salz-Thon	628′p.	+13°,50 C.	+13°,12 C.	+13°,05 C.

Die mittlere Temperatur der Erde auf der Oberfläche bei Wieliczka, durch die Quellen bezeichnet, beträgt 10°,0 C., was eine reichhaltige Quelle stets anzeigt. Diese Quelle, an dem Kruge Glinnik bei Wieliczka gelegen, zeigte am 12. Januar 1839 +9°,95 C., am 20. Juni 1839 +10°,0 C. und am 20. Februar 1840 +9°,60 C. Das Mittel beträgt also +9°,85 C. Dieser Temperatur entsprechen die meisten Quellen um Krakau;

beinahe gegenüber von Wieliczka die Quelle von Pleszów an der Oelfabrik zeigte am 14. Juli 1839 +9°,65 C., bei der Papierfabrik Bonarka hinter Podgorcze am 18. Jan. 1840 +9°,30 C.

Wenn wir also 10° C. an der Oberfläche annehmen, so finden wir, dass die Temperatur für 195',7 p. um 1° C. zunimmt. Diese auffallend kleine Zunahme der Temperatur ist wohl verursacht durch den starken Wetterzug, der in der Wieliczkaer Grube stattfindet.

In zwei Puncten zeigte das eingesenkte Thermometer keine Resultate; nämlich in der Strecke Quatier Joseph, 173'p. tief vom Einfahrtsschachte Franz, nach Hrdina, zeigte das Gestein

am 11. Jan. 1839 +11°,0 C.
am 10. Juni 1839 +11°,0 C.

und zweitens in der Strecke: Tiefste Regis, 731' tief

am 11. Jan. 1839 +11°,65 C.
am 20. Juni 1839 +10°,75 C.
am 19. Febr. 1840 +11°,40 C.

An dem ersten Puncte haben wohl die Ausdünstungen der nahen Arbeiter eine Erhöhung verursacht, am zweiten aber der unweit sich vorfindende Tagesschacht die Erniedrigung bewirkt.

Eine ziemlich interessante Wahrnehmung erhält man, wenn die Zahlen verglichen werden, die das eingesenkte Thermometer im Winter und im Sommer zeigt; im Winter steht dasselbe nämlich etwas höher.

In der Wieliczkaer Grube befinden sich viele stehende Gewässer, die mit Salz gesättigt sind; einige davon maass ich, ohne aber ein Gesetz zu finden, wie die Temperatur zunimmt. — Folgende Gewässer wurden gemessen:

1) Sucha Woda Strecke,	218'p. tief,	am 11. Jan.	1839	+6°,85 C.
2) Sielec —	227'p. —	— 20. Juni	—	+7°,0 C.
3) Nadachou Str. Kaszta,	352'p. —	— 20. Juni	—	+9°,0 C.
4) — Strecke im Spiza-Salz,	522'p. —	— 11. Jan.	—	+8°,90 C.
5) Nadachou Strecke im Szybiker-Salz,	632'p. —	— 12. Jan.	—	+9°,05 C.
6) Nadachou tiefste Str.,	733'p. —	— 12. Jan.	—	+9°,30 C.
		20. Juni	—	+9°,10 C.
		Mittel	—	+9°,20 C.

7) Schacht Wodna Gora, wo alle Gewässer aus der Grube zusammenfliessen, 763′p. tief { am 12. Jan. 1839 +9°,45 C. / — 19. Juni — +9°,90 C.
Mittel +9°,67 C.

Die Ursache dieser niedrigen Temperatur ist wohl zufliessendes obertägisches Gewässer.

LVII.

Ueber die Bereitung von Alloxan, Alloxantin, thionursaurem Ammoniak, Uramil und Murexid.

Von

Prof. GREGORY.

(*Athenäum 1841. No. 678. pag. 846.*)

Um Alloxan aus Harnsäure darzustellen, bedienten sich Liebig und Wöhler einer Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und trennten die flüssige Säure von den Krystallen mittelst eines porösen Ziegelsteines, indem sie so die ganze Mutterlauge einbüssten. Der Verfasser nimmt eine Salpetersäure von 1,35 spec. G. Die Einwirkung dieser Säure auf Harnsäure muss innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden. Wenn sich Alloxankrystalle gebildet haben, wird das Ganze auf ein Filter geschüttet, dessen Hals mit Asbest verstopft ist. Der Theil von flüssiger Säure, der bei den Krystallen zurückbleibt, wird mit wenigen Tropfen kalten Wassers verjagt und die Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Flüssigkeit wird wieder auf dieselbe Weise angewandt und die Krystalle wie vorhin gesammelt. Fünf solcher Operationen darf man mit derselben Flüssigkeit vornehmen und jede von ihnen liefert einen grossen Ertrag an Krystallen, während die Mutterlauge erhalten wird und eine grosse Menge Parabansäure oder oxalursaures Ammoniak giebt. Durch diesen Process erhält der Verfasser von 100 Theilen Harnsäure 65 Theile wasserfreies Alloxan oder 90 Th. Alloxan + 6Aq. Aus dem Alloxan gewinnt man mit leichter Mühe das Alloxantin mittelst

der Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Thionursaures Ammoniak bildet sich leicht, wenn man eine Alloxanlösung mit schwefligsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak kocht. Uramil erhält man gleichfalls leicht, wenn man eine Auflösung des thionursauren Ammoniaks mit einem Ueberschusse von diluirter Schwefelsäure kocht. Murexid erhält man, wie es Professor Gregory früher beschrieben hat. Er legte dieses Mal die drei letzten Processe vor. Auch meinte er, dass die Theorie der Murexidbildung von grosser Wichtigkeit in Bezug auf organische Farbstoffe sei.

LVIII.
Wasserfreies kieselsaures Eisenoxydul.

Fellenberg hat vor Kurzem ein Mineral von den Azoren untersucht, welches er namentlich zusammengesetzt fand aus 31—33$\frac{0}{0}$ Kieselsäure und 62,6—61,2$\frac{0}{0}$ Eisenoxydul. Er nennt es *Eisenperidot.* (*Pogg. Ann. XLI. p. 261.*) Schon vor längerer Zeit hat T. Thomson ein Mineral von Irland (*Mourne Mountains*) analysirt und darin 29,6$\frac{0}{0}$ Kieselsäure und 68,73$\frac{0}{0}$ Eisenoxydul gefunden. (*Athenäum Decemb. 1840. p. 1014.*)

LIX.
Ueber das Bleichen von vegetabilischem Wachs.

Von

SOLLY.

(*Athenäum 1841. No. 674. p. 742.*)

Der Verfasser fand, dass die beste Wirkung durch Chlor hervorgerufen wurde, aber in diesem Falle war es nöthig, dass die Stoffe, die man zur Entwickelung dieses Gases braucht, auf's Innigste mit Wachs gemengt waren, und dann trat meistens die Schwierigkeit ein, den Rückstand zu trennen; wenn dagegen ein Strom von Chlor langsam durch das Wachs geleitet wurde, war der Process äusserst langweilig. In der Folge fand er, dass starke Salpetersäure eine mächtig entfärbende Wirkung hatte und den Vortheil brachte, dass sie keinen

Rückstand hinterliess, dessen Trennung im Geringsten schwie-
ig gewesen wäre. Aber die Kostspieligkeit dieses Verfahrens
var ein grosses Hinderniss seiner Anwendung. Endlich wurde
ioch folgende Methode angewandt: das Wachs wurde geschmol-
zen, eine kleine Quantität Schwefelsäure (bestehend aus 1 Theil
Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser) hineingethan, darauf ein-
zelne Krystalle von salpetersaurem Natron hinzugeschüttet und
las Ganze dann mit einem hölzernen Stabe umgerührt und heiss
gehalten. So wurde Salpetersäure in grosser Quantität und
Reinheit von einer breiten Oberfläche aus entwickelt und zwar
lergestalt, dass alle entwickelte Säure nothwendig durch das
geschmolzene Wachs gehen musste. Dieses Verfahren ent-
sprach dem Zwecke vollkommen; der Process war wohlfeil
ind schnell, und der Rückstand, der blos aus einer unbedeu-
enden Auflösung von schwefelsaurem Natron bestand, wurde
eicht entfernt. Wenn es wünschenswerth ist, Chlor statt der
Salpetersäure als bleichendes Agens anzuwenden, so kann man
lasselbe Verfahren annehmen.

LX.

Ueber die Präexistenz von Harnstoff in der Harnsäure.

Von

GREGORY.

(Athenäum, ibid.)

Durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Harnsäure er-
hielten Liebig und Wöhler daraus Oxalsäure, Allantoin und
Harnstoff und betrachteten letzteren, als existire er in der
Harnsäure verbunden mit Uril. Da der Verfasser fand, dass
Harnstoff zum Unterschiede von den meisten organischen Sub-
stanzen der oxydirenden Kraft des übermangansauren Kali's
widersteht, so dachte er, dass, wenn Harnstoff durch Einwir-
kung dieses Salzes aus der Harnsäure gewonnen werden könnte,
der Beweis für die Präexistenz desselben weit schlagender wer-
den würde, da, wenn blos die Elemente des Harnstoffes vor-
handen wären, die oxydirende Kraft des übermangansauren Sal-
zes sehr wahrscheinlich die Bildung desselben hindern würde.
Bei Prüfung des Experimentes wurde eine grosse Masse Harn-
stoff gewonnen, sammt Oxalsäure und einer neuen Säure, die

wahrscheinlich durch Oxydation des Allantoins entstand. Ferner beschrieb der Verf. den essigsauren Harnstoff, ein Salz, das sich während seiner Versuche bildete.

Bei dieser Gelegenheit theilte Hr. Gregory ein neues, von Prof. Liebig angegebenes Verfahren mit, zur Darstellung der so eigenthümlichen als schönen Verbindung, welche von Liebig und Wöhler den Namen *Murexid*, von Prout den Namen *purpursaures Ammoniak* erhalten hat. Der Process ist sehr sicher und sehr ergiebig. Er besteht darin, dass man eine siedende Auflösung von 7 Gran Alloxan und 4 Gran Alloxantin in 240 Gran Wasser zu 80 Gran einer kalten concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzusetzt. Augenblicklich nimmt die Mischung eine tiefe Purpurfarbe an, und bei der Abkühlung fallen die goldgrünen Krystalle des Murexids nieder.

LXI.

Birminghamer Verfahren zur Bleiweissfabrication.

(*Journ. de Pharm. Dec. 1840.*)

Hr. Preisser, Prof. der Chemie und Physik an der Normalschule zu Rouen publicirte unter dem Titel: „*Voyage industriel en Angleterre, en Irlande et en Ecosse*“ eine Brochüre, in welcher er sehr interessante Beobachtungen über die Fortschritte der chemischen Künste in den 3 Königreichen gegeben hat. Wir entlehnen aus diesem Werke folgende Beschreibung eines Verfahrens zur Bereitung des Bleiweisses, das der Verf. im Grossen ausführen sah.

Englisches Blei wird in einem Kessel geschmolzen und fliesst von da auf die Sohle eines grossen Flammenofens, welchem ein Gebläse beständig Luft zuführt. Das Blei zertheilt sich, bietet der Luft eine grosse Oberfläche dar und fliesst zu einer Rinne, deren Seitenwände mit kleinen Oeffnungen durchbohrt sind, durch welche die Bleiglätte abfliesst, während das schwerere Silber auf dem Boden der Rinne bleibt. Die sehr zertheilte Glätte, die man auf diese Weise erhält,

wird mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes in Wasser aufgelöstem essigsaurem Blei befeuchtet und zuletzt in horizontale Tröge gebracht, die oben verschlossen sind und unter einander communiciren. In diesem Zustande wird durch sie beständig ein Strom von unreiner Kohlensäure geleitet, die in einem durch zwei gute Centrifugalgebläse angefachten Flammenofen durch Verbrennung von Coaks erzeugt wird. Diese Gebläse bringen einen hinreichenden Druck hervor, um das Gas durch Röhren, welche durch Wasser kalt gehalten werden, bis zu der Glättmasse zu treiben, welche sie in allen ihren Theilen durchdringen. Uebrigens rühren Krücken, die durch eine Dampfmaschine bewegt werden, das Oxyd beständig um, wodurch die Verbindung der Kohlensäure mit dem Oxyd begünstigt wird. Man erhält so Bleiweiss von grosser Weisse, das sich sehr gut zum Malen eignet. Es deckt gut und die Engländer ziehen es dem Bleiweiss von Clichy vor, das auf nassem Wege gewonnen wird und Krystalltheilchen zeigt.

LXII.

Ueber die Anwendung des Wasserdampfes zum Löschen des Feuers.

(Journ. de Pharm. Dec. 1840.)

Letztverflossenen 24. Oct. befand sich Hr. Fourneyron in einer grossen Spinnerei, als plötzlich in einem Gebäude Feuer ausbrach, unter dem drei grosse Dampfkessel von 30 Pferdekraft in voller Thätigkeit waren. Er kam sogleich auf den Gedanken, diese Maschinen zur Löschung des Brandes zu benutzen, da er voraussetzte, dass der im Ueberschusse ausströmende Dampf den grössten Theil der im brennenden Saale enthaltenen Luft austreiben, die brennende Oberfläche abkühlen und wenigstens das Feuer verlangsamen, wenn nicht gänzlich auslöschen würde. Die Ventile wurden augenblicklich geöffnet, der in das Innere des Gebäudes getriebene Dampf erfüllte sogleich den ganzen vom Feuer ergriffenen Raum und nach einigen Minuten war die Flamme, die drohend durch alle Fenster schlug und sich noch ausserhalb verbreitete, vollkommen gelöscht.

LXIII.

Anwendung des Verfahrens der Vergoldung auf nassem Wege auf die Kupferstecherkunst.

(Auszug aus einem Briefe des Hrn. Prof. de la Rive von Hrn. Dumas.)

(*Ann. de Chim. Nov. 1840.*)

Ein Kupferstecher unserer Stadt, Hr. Hammann, machte eine hübsche Anwendung meines Vergoldungverfahrens auf die Aetzung mit Scheidewasser. Er vergoldete, statt mit Wachs zu decken, die zu ätzende Kupferplatte und trug darauf auf die Oberfläche der Platte seine Zeichnung auf, indem er das Gold überall mit der Nadel wegnahm. Er goss zuletzt Scheidewasser auf, welches das Kupfer überall angriff, wo es blossgelegt worden war, und ätzte. Ich schicke Ihnen eine Probe einer durch diess Verfahren dargestellten Radirung. Diess Verfahren scheint vor dem, wobei man Wachs anwendet, einige Vorzüge zu haben. Da der Goldüberzug fest ist, kann man die Platte corrigiren, wenn der erste Abdruck Fehler zeigt. Bei dem andern Verfahren wird es, wenn das Wachs einmal weggenommen ist, sehr schwer, eine Correctur anzubringen. Ferner sind die Züge, welche man auf den Goldüberzug zeichnen kann, bei weitem feiner und zarter als die auf dem Wachsüberzuge, was der Vergoldung zuzuschreiben ist. Es scheint, dass die Vergoldung mit Quecksilber, ausser dem, dass sie weit theurer ist, nicht dieselben Vortheile zeige und sich nicht mit derselben Leichtigkeit für dieses Verfahren benutzen lasse.

LXIV.

Ueber die Eigenschaft animalischer Stoffe, Jodsäure zu zersetzen und das Jod daraus abzuscheiden.

Von

Dr. med. SIMON und LANGOUNÉ in Breston.

(Auszug aus einem an die Red. des *Journ. d. Ph.* gerichteten Briefes.)

(*Journ. de Pharm. Dec. 1840.*)

Unlängst bei einer vermeintlich durch *Laudanum* geschehenen Vergiftung zur Untersuchung eines schon 6 Monate lang

egrabenen Leichnams veranlasst, wurden wir bei unseren Veruchen durch die beständige Zersetzung der Jodsäure überrascht, bwohl wir die Gegenwart keines der Körper annehmen konnen, denen von den Schriftstellern diese Eigenschaft zugeschrieen wird, und wir die Ueberzeugung gewonnen hatten, dass ie Bestandtheile des Opiums nicht in wahrnehmbarer Menge efunden werden konnten. Da wir die Wichtigkeit wohl kenen, welche die Chemiker auf dieses Reagens bei Untersuhung des so häufig verbrecherisch angewandten Giftes legen, und er Gang des Processes uns noch nicht erlaubt, den Bericht ber unsere den 11. Juli 1840 angestellte Analyse und die Bebachtungen, die wir hinzuzufügen gedenken, zu veröffentlihen, so beschränken wir uns auf die Mittheilung einiger Thatachen, die, wie wir glauben, nicht ohne Interesse für die Vissenschaft sind.

Nachdem wir die Flüssigkeit filtrirt und concentrirt hatten, velche theils aus dem Magen und den Dünndärmen, theils urch Kochen der darin enthaltenen Substanzen gewonnen wuren, untersuchten wir den einen Theil mit Eisenchlorid, den ndern durch Jodsäure, die mit einer sehr kleinen Menge tärkemehl angerührt war. Das erste Reagens gab uns eine othe Färbung, das zweite eine schöne blaue Farbe. Durch diesen Jmstand geneigt gemacht, in der zu untersuchenden Flüssigeit eine Meconsäure und Morphin enthaltende Verbindung zu ermuthen, glaubten wir, um diese beiden Substanzen zu trenen, das Christison'sche Verfahren anwenden zu müssen. urch dieses Verfahren, worauf wir später zurückkommen weren, erhielten wir zwei Flüssigkeiten, von denen die eine das Iorphin als essigsaures Salz, die andere aber freie Meconiure aufgelöst enthalten musste.

Wir prüften jede derselben mit verschiedenen Reagentien, nd nicht ohne Verwunderung bemerkten wir, dass sie sich uf gleiche Weise verhielten. So fand sich die blaue Färbung es Stärkemehls durch Jodsäure wieder in der Flüssigkeit, velche nur Meconsäure enthalten sollte, und da, wo nur Morphin ein sollte, färbte das Eisenchlorid roth und nicht blau, wie ir vermuthen mussten. Da wir ausserdem sahen, dass mehere den Bestandtheilen des Opiums wesentliche Charaktere hlten, und diese ungewöhnlichen Phänomene sich zeigten, muss-

ten wir schliessen, dass die Substanzen, welche sie angegeben hatten, andere als Meconsäure und Morphin sein mussten. Es kam darauf an, die Natur derselben zu bestimmen.

Was die rothe Färbung durch Eisenchlorid anlangt, so mussten wir sie der Schwefelcyanwasserstoffsäure zuschreiben, welche die nämliche Eigenschaft besitzt und sich bekanntlich im Speichel und wahrscheinlich im Magen- und pankreatischen Safte findet. Die Untersuchung der Ursache der Zersetzung der Jodsäure war schwieriger.

Da wir uns erst Gewissheit verschaffen wollten, ob sie nicht von einer der von den Schriftstellern bereits angegebenen Ursachen herrühre, fanden wir, dass unsere Flüssigkeiten nur die Gegenwart von Essigsäure, Chlor, Ammoniak und Kalksalzen verriethen. Nun aber hatten diese letzten Substanzen weder einzeln noch vereint die fragliche Eigenschaft. Woher aber kam diese so intensiv blaue Färbung, die sich stets beim Zusammentreffen der Jodsäure und des Stärkemehls erzeugte? Von einer organischen Substanz, von der wir unsere Flüssigkeiten weder durch wiederholtes Filtriren, noch durch Kochen mit Alkohol, noch durch Fällung trennen konnten, einer Substanz, die uns ihrem Wesen nach unbekannt ist, deren Wirkung aber nicht geläugnet werden kann. In der That nahm einer von uns ein Stück Magen vom anatomischen Theater und kochte es, und die Flüssigkeit färbte unmittelbar ein mit 1 oder 2 Tropfen Jodsäure befeuchtetes Stückchen Stärkekleister blau. Frischer Urin gab dasselbe Resultat. Speichel zeigte dieselbe Eigenschaft, welche alle Producte der thierischen Oekonomie und viele andere stickstoffhaltige Körper besitzen, wie wir ebenfalls zeigen werden, eine Eigenschaft, die wir nirgends aufgezeichnet gefunden haben und die es nöthig macht, von der Anwendung der Jodsäure bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen auf Opium und Opiumpräparate gänzlich abzustehen, indem jede aus den Eingeweiden genommene oder ausgebrochene Substanz die von uns beobachtete Wirkung hervorbringen muss.

LXV.

Auszug einer Abhandlung des Hrn. Pelouze über die ätherischen Oele im Allgemeinen und besonders über die Oele des Dryobalanops camphora.

(Journ. de Pharm. Oct. 1840.)

Die beiden sehr seltenen Substanzen, welche den Hauptgegenstand dieser Abhandlung ausmachen, wurden Hrn. Pelouze durch Hrn. Christison aus Edinburgh zugeschickt; beide waren von *Dryobalanops camphora* gewonnen. Die erste, die fest und unter dem Namen Campher von Borneo bekannt ist, findet sich in den Höhlungen der Stämme alter Bäume; sie wird von den Chinesen als Aphrodisiacum gebraucht. Die zweite, flüssiger Campher genannt, fliesst aus den Einschnitten junger Bäume. Diess ist eine ölige Substanz, mit kaum 5 bis 6 p.C. eines besondern Harzes gemischt, das man durch Destillation trennen kann.

Der Campher von Borneo zeigt kleine Stücken weisser, durchsichtiger, sehr zerreibbarer Krystalle, deren Geruch zugleich mit dem des gewöhnlichen Camphers und Pfeffers übereinkommt, und einen brennenden Geschmack, wie die ätherischen Oele. Seine Dichtigkeit ist geringer als die des Wassers. Er ist darin sehr wenig löslich, sehr löslich aber in Alkohol und Aether. Seine Gestalt scheint ein reguläres sechsseitiges Prisma zu sein, das dem rhomboëdrischen System angehört. Er schmilzt bei 198°, kocht bei 212° und destillirt, ohne verändert zu werden, bei dieser Temperatur, welche constant bleibt. Die Analysen des Hrn. Pelouze, durch die Herren Frémy und Deville wiederholt, ertheilen ihm folgende Formel: $C_{20}H_{36}O_2$, die 4 Vol. seines Dampfes darstellt.

Mit wasserfreier Phosphorsäure gelinde erhitzt, zersetzt sich der Campher von Borneo sogleich unter Wärmeentwickelung und ohne Entwickelung einer elastischen Flüssigkeit. Es bildet sich Wasser, das sich mit Phosphorsäure verbindet, und ein neuer Kohlenwasserstoff, der dem Terpentinöl und den zahlreichen Kohlenwasserstoffen, welche die Herren Soubeiran und Capitaine mit dem Namen *Camphen* bezeichnet ha-

ben, isomerisch ist. Dieser Kohlenwasserstoff hat zur Formel: $C_{20}H_{33} = C_{20}H_{36}O_2 - H_4O_2 = 4$ Volumina des Dampfes.

Hr. Pelouze nimmt nicht an, dass dieser Kohlenwasserstoff in dem Campher von Borneo präexistire, er betrachtet ihn als Product der Wirkung von Phosphorsäure auf die Elemente dieser Substanz.

Der flüssige Campher von Borneo hat einen besondern Geruch, der sich dem des Terpentinöles sehr nähert. Er ist leichter als Wasser, darin fast unlöslich und kocht bei 165°. Mit Chlorcalcium getrocknet, zeigt er beinahe dieselbe Zusammensezzung wie der durch Behandlung festen Camphers mit Phosphorsäure erzeugte Kohlenwasserstoff. Er absorbirt eine gleiche Menge Chlorwasserstoffgas wie das Terpentinöl, doch fand Hr. Biot darin einen andern Molecülärzustand. Sich selbst in einem schlecht verschlossenen Gefässe überlassen, oxydirt er sich mit grosser Heftigkeit und seine Formel $C_{20}H_{32}$ wird $C_{20}H_{32}O_4$, ohne dass sich Kohlensäure zu bilden scheint. Hr. Pelouze meint, dass der feste Campher aus flüssigem entstehe, indem die Elemente einer gewissen Quantität Wasser während des Lebens davon gebunden werden.

Bis jetzt ist der eigentlich sogenannte Campher, der Campher der Laurineen nicht künstlich erhalten worden. Das Product, das man uneigentlich mit dem Namen künstlicher Campher bezeichnet, besitzt in der That keine andere Aehnlichkeit mit ihm, als seinen Geruch. Abgesehen von dieser Eigenschaft scheint auch der Campher von Borneo selbst nicht mehr Aehnlichkeit mit diesem Campher zu haben als jedes andere sauerstoffhaltige ätherische Oel. Wenn man ihn indessen mit Salpetersäure von mittlerer Stärke kocht, so entwickeln sich reichliche Dämpfe und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt eine ölige Flüssigkeit, die durch Wasser in weissen, leichten, amorphen und mit dem Geruch und allen Eigenschaften des gewöhnlichen Camphers versehenen Flocken niedergeschlagen wird. Die Zusammensetzung, die Schmelz- und Siedepuncte, die Sättigungscapacität für Salzsäure sind identisch. Diese Umwandlung des festen Camphers von *Dryobalanops* in Campher von *Laurus camphora* geschieht mit grosser Langsamkeit, wenn man in der Kälte operirt und wenn man nicht höchst concentrirte Salpetersäure anwendet. In diesem Falle ist die Wirkung

so lebhaft und die Entwickelung der röthlichen Dämpfe so bedeutend, dass man, um eine Explosion zu vermeiden, nur mit kleinen Mengen der Substanz operiren darf.

Da der feste Campher von Borneo Kohlenstoff und Sauerstoff in gleichem Verhältnisse wie gewöhnlicher Campher enthält und sich nur durch einen grössern Wasserstoffgehalt unterscheidet, so sieht man leicht ein, sagt Pelouze, dass der Sauerstoff der Salpetersäure seine wasserstoffentziehende Wirkung auf den überschüssigen Wasserstoff ausübt, um Wasser zu bilden, und dass die übrigen Elemente zusammentreten, um gemeinen Campher zu erzeugen, dessen Verbindung mit Salpetersäure eine grosse Beständigkeit besitzt. Bei einem so starken Reagens wie Salpetersäure ist es nicht nothwendig, um sich von der Erzeugung des Camphers Rechenschaft zu geben, die Präexistenz desselben in dem borneoschen Campher anzunehmen.

Hr. Pelouze fügt schliesslich hinzu, dass Hr. Biot in dem künstlich bereiteten Campher ein mit dem Campher von *Laurus* identisches Rotationsvermögen gefunden und so seinen Resultaten eine vollkommene Gewissheit gegeben habe.

LXVI.

Ueber das Vorkommen des Vanadins.

Hr. Prof. Kersten hat gefunden *), dass sich das Vanadin in ziemlichen Mengen in mehreren Varietäten blauer Kupferschlacken aus dem Mannsfeldischen findet. Am reichsten an Vanadin schienen die blauen Schlacken von der Gottesbelohnungshütte zu sein. Der Verf. gewann daraus eine ziemliche Menge von Vanadin auf folgende Weise.

Die gepulverten Schlacken wurden mit 3 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Salpeter in einem eisernen Tiegel geschmolzen. Die geschmolzene, nach dem Erkalten grünlichgelbe Masse wurde gepulvert und mit vielem siedenden Wasser ausgelaugt. Die vom Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sie eine gelbe Farbe annahm und Kieselerde sich abschied. Man dampfte

*) Poggend. Ann. 1840. No. 12.

sie hierauf zur Trockne ab, um alle Kieselsäure und möglicher Weise auch Molybdänsäure abzuscheiden, löste die Salzmasse wiederum in ungesäuertem Wasser auf, filtrirte die Lösung und fällte dieselbe mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Der braune Niederschlag wurde an der Luft schwach geglüht, dann mit etwas Salpeter geschmolzen und die erhaltene gelbe Salzmasse wiederum in Wasser aufgelöst. Nach dem Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure u. s. w. wurde nun die Vanadinsäure entweder sogleich durch Salmiak unter Beobachtung der von Berzelius angegebenen Vorsichtsmaassregeln gefällt und das erhaltene vanadinsaure Ammoniak weiter behandelt, oder sie wurde durch Chlorbaryum niedergeschlagen. Der gelbe hydratische, nach und nach weiss werdende Niederschlag wurde dann durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt und der erhaltene schwefelsaure Baryt durch Schmelzen mit schwefelsaurem Kali gänzlich von Vanadinsäure befreit. Die schwefelsaure Vanadinsäure wurde durch Erhitzen zersetzt, der Rückstand mit etwas Salpeter geschmolzen und aus dem erhaltenen vanadinsauren Kali durch Auflösen und Versetzen mit Chlorammonium vanadinsaures Ammoniak dargestellt. Durch gelindes Glühen an der Luft verwandelte man dieses in Vanadinsäure. Die auf diese Weise erhaltene Säure zeigte nur noch Spuren von Kieselsäure und gleiche Reaction wie reine Vanadinsäure.

Hr. Svanberg *) hat die Bergart des Erzes analysirt, aus welchem das vanadinhaltige Roheisen von Taberg erhalten wird. Das vanadinhaltige Mineral, welches zu Taberg allgemein unter dem Eisenerze mit Pikrolit vorkommt, nennt der Verf. *Hydrophit*. Er fand darin:

Wasser	16,080
Kieselsäure	36,193
Eisenoxydul	22,729
Manganoxydul	1,166
Talkerde	21,082
Thonerde	2,895
Vanadinsäure	0,115
	100,260.

*) Poggend. Ann. 1840. No. 12.

LXVII.

Darstellung von Calcium.

Nach Prof. Hare erhält man das Calcium, wenn man wasserfreies Jodcalcium in einem Strome von Wasserstoffgas oder Ammoniakgas glüht, oder wenn man kohlensauren Kalk mit Zucker, oder weinsteinsauren Kalk allein bis zum Weissglühen erhitzt. In letzterem Falle entstehen Verbindungen von Calcium mit Kohlenstoff, welche, mit Essigsäure ausgewaschen und auf einem Porcellanscherben polirt, Graphitglanz annehmen. Das Kohlenstoffcalcium ist in Essigsäure und Salzsäure unlöslich, löst sich aber in Königswasser auf. Das reine Calcium oxydirt sich an der Luft sehr schnell. Vgl. a. d. J. Bd. XIX. 249. *Americ. Journ. of science.*

LXVIII.

Bereitung von Leinölfirniss.

Nach Angabe des Hrn. Apotheker Jonas (*Ann. d. Pharm. Bd. XXXIV. 238.*) wird jetzt die grösste Menge des im Handel vorkommenden Leinölfirnisses auf die Weise dargestellt, dass man z. B. 1 Ctr. Leinöl in einem kupfernen Kessel erhitzt, vom Feuer entfernt und mit 2—4 Quentchen starker Salpetersäure nach und nach vermischt, wobei natürlich die Zersetzung beider Körper mit knisterndem schäumendem Geräusch erfolgt. Nach Erkaltung des so behandelten Leinöles ist der Firniss fertig; er muss einige Tage in offenen Gefässen der Luft ausgesetzt bleiben, worauf ein schleimiges Sediment wie das durch Bleioxyd sich abscheidet. Das Präparat ist von weingelber Farbe und lässt hinsichtlich des schnellen Trocknens nichts zu wünschen übrig.

LXIX.

Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Phys. u. Chem. v. Poggendorff. 1840. No. 11.

Untersuchung des Allanit, Orthit, Cerin u. Gadolinit. Von Th. Scheerer.

Ueber die Zusammensetzung des Batrachits. Von **Rammelsberg.**

Dasselbe. No. 12.

Untersuchung des Allanit etc. (Fortsetzung.)

Beiträge zur nähern Kenntniss einiger Kiese und der kiesbildenden Metalle, auch neue Isomorphien. Von **Breithaupt.**

Beiträge zur nähern Kenntniss der Feldspäthe. Zweite Abhandlung. Von **H. Abich.**

Untersuchung des Geokronit und Hydrophit, zweier neuen schwedischen Mineralien. Von **Svanberg.**

Repert. d. Pharm. v. **Buchner.** *Bd. XXIII. No. 1.*

Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffes und einiger metallischen Sulfüre zum ätzenden Quecksilbersublimat in seiner wässrigen Auflösung. Von **Pagenstecher.**

Ueb. freiwillige Veränderung des destillirten Wassers der Lactuca sativa und einen in dieser Pflanze angetroffenen krystallisirbaren neuen Stoff. Von Demselben.

Vortheilhafte Darstellung der Wolframsäure. Von **Wittstein.**

Ann. der Chem. u. Pharm. Von **Wöhler** u. **Liebig.** *Jan. 1841.*

Untersuchungen über die Kakodylreihe. Von **R. Bunsen.**

Ueber das krokonsaure Kupferoxyd. Von **L. Gmelin.**

Ueber das Vorkommen des Humins und der Huminsäure im Pflanzenreiche. Von **Lucas.**

Ueber den gelben Farbstoff der Quercitronenrinde. Von **Bolley.**

Analyse des Nordseewassers. Von **Clemm.**

Chem. Notizen. Von **R. Böttger** (üb. geräuschlos verbrenn. Streichzündhölzer, — üb. Reduction platinhaltiger Flüssigkeiten mittelst Zink, — üb. die Oxydation des Alkohols mittelst Chromsäure).

Literatur.

Kaeppelin, *Cours élementaire des sciences. Cours de chimie théorique et pratique. 2de éd. 7½ Francs.*

Scarpati, *Conoscenze elementari di fisica et chemica. Vol. I. Napoli.*

De calamitis et lithanthracibus. Libros duos scripsit Dr. **Alexander Petzholdt.** *Accedunt tabulae lithogr. tres. Dresdae et Lipsiae, prost. in libraria* **Arnoldia.** *1841. 8. 48 S.*

LXX.

Bericht über den Betrieb der Gas-, Weiss-, Puddlings- und Schweissöfen zu Wasseralfingen.

Von
H. SCHÖNBERG.

Wenn man mit prüfendem Blicke den Standpunct in's Auge fasst, den die Fabrication des Eisens bis heute erreicht hat, so wird man sich mit wahrer Befriedigung zu dem Geständnisse bewogen fühlen, dass auch in diesem wichtigen Zweige der Industrie der forschende Geist, der immer nach Höherem strebt, manchen Triumph gefeiert hat, dass seit Anfang unseres Jahrhunderts auch hier die Wissenschaft ihr Licht immer mehr und mehr verbreitet.

Insbesondere wird man bemerken, wie die vielfachsten Bemühungen rationeller Hüttenleute dahin gerichtet waren, die Fabricationskosten des Eisens durch Materialersparnisse herabzuziehen, und namentlich war es die Ersparniss des Brennmaterials, welche man zu erzielen suchte.

Man konnte bei den Hohofen- und Frischprocessen nach und nach von der Anwendung der Holzkohlen und der Coaks auch zur Anwendung unverkohlten Holzes, roher Steinkohlen, ja selbst von Braunkohlen und Torfen übergehen und eröffnete so neue Felder, auf denen der Betrieb der Fabrication sich erweiterte und durch welche die Unkosten desselben sich verminderten. Man wird ferner der Einführung der erhitzten Gebläseluft, der Frischerei mit Anwendung der Glühherde, die durch die Gichtflamme des Frischfeuers geheizt werden, der verschiedenartigen Benutzungen der Hohofengichtflammen und vieler anderer höchst wichtiger Neuerungen gedenken.

Wichtiger aber als alle diese Verbesserungen und Neuerungen ist die Erfindung des Hrn. Bergraths von Faber du Four, Director des Eisenhüttenwerkes Wasseralfingen in Würtemberg, dem es gelungen ist, die Gase der Hohöfen, welche die Gichtflamme bilden, unterhalb der Gicht vor ihrer Verbrennung aufzufangen und dieselben sodann als ein besonderes Brennmaterial zum Betriebe von Weiss-, Puddlings- und Schweissöfen zu benutzen.

Die Anwendung der Gichtflamme zu verschiedenartigen Zwecken, z. B. zum Erhitzen der Gebläseluft, zum Kalkbrennen, Erzrösten, Heizen der Dampfkessel etc., ist bereits seit 6 bis 8 Jahren bekannt geworden; indessen konnte man mit derselben doch nie eine höhere Temperatur erzeugen, als lebhafte Rothglühhitze, und war sonach nur auf wenige Anwendungen beschränkt. — Durch die Methode des Hrn. v. Faber ist man aber in den Stand gesetzt, *die höchsten Temperaturen, welche man zu metallurgischen Processen nöthig hat*, zu erreichen.

Das Wesentlichste dieser Methode besteht in der Art und Weise, wie die Gase mit Zuführung von Gebläseluft verbrannt werden, und in der richtigen Construction der Oefen.

Die Resultate, die nach mehrjährigen, mit der grössten Ausdauer und Umsicht angestellten Versuchen erlangt worden sind, können mit Recht ausserordentlich genannt werden, und durch diese Erfindung wird in der Fabrication des Eisens eine Umgestaltung hervorgebracht werden, wie diess durch die Erfindung der Dampfmaschine im Gebiete der praktischen Mechanik der Fall war.

In Wasseralfingen sind dermalen drei Gasöfen ausgeführt und in Betrieb.

Aus einem der Hohöfen (dem südlichen) wird das Gas zum Betriebe eines Weissofens aufgefangen; diess geschieht nur durch ein in einiger Tiefe in den Hohofenschacht eingeführtes Rohr, und man kann annehmen, dass durch dasselbe höchstens $1/6$ bis $1/5$ der ganzen Gasmenge aufgesaugt werden könne. In der That ist auch kaum eine Abnahme der Stärke der Gichtflamme bemerkbar.

Dennoch producirt man in dem einen Weissofen per Woche circa 350 Ctr. Weisseisen, welches theils krystallinisch-strahlig, theils luckig von Gefüge, immer aber vollständig silberweiss ist.

Der Weissprocess in diesem Gasofen ist so vollkommen, dass das Eisen dadurch schon in hohem Grade entkohlt und von allen Verunreinigungen, namentlich von Phosphor und Schwefel, vollständig befreit wird. — Der Abgang, der in den gewöhnlichen englischen Feinfeuern, die mit Coaks betrieben werden, nie unter 9 bis 10 p. C. beträgt, steigt hier bei gutem Ofengange nie über 1 bis 2 p. C.; man setzt beim Processe noch

ge Pfund Hammerschlag, sogenannte Flaudern, zu, und oft ält man durch die im Ofen erfolgende Reduction dieser Zuläge ein grösseres Ausbringen an Weisseisen, als man an eisen eingesetzt hatte.

Nicht zu vergessen ist noch der Umstand, dass das zum issen angewandte Roheisen durchgängig nur aus Abfällen der Giesserei, sogenannten Brocken, besteht, die bekannt einen bedeutenden Theil anhängenden Formsandes mit sich ren.

Der ganze Process ist so wohl geregelt und geht so gleichnig vor sich, dass man durchaus nicht so mannigfaltigen fällen und Störungen ausgesetzt ist, wie beim Feinen (oder issen) in den bisher üblichen Feinfeuern. — Auch das Arslohn ist bei diesem Processe geringer.

Nicht minder vortheilhaft sind die Resultate des Gas-Puddsprocesses.

Der Puddlingsofen, welcher zur Zeit in Wasseralfingen aut und im Betriebe ist, erhält seine Gase vom nördlichen hofen.

Im Schachte desselben befinden sich in angemessener Tiefe ei Saugöffnungen; durch diese erhält man eine hinreichende nge Gas, um damit einen Puddlingsofen und einen Schweissn gleichzeitig zu betreiben; allein diess erlaubt die geringe asserkraft des Gebläserades nicht, und daher ist man genögt, den Puddlings- und den Schweissofen abwechselnd zu treiben, — wobei es dann ganz gleichgültig ist, ob man die hieber beider Gasleitungen, oder nur den einen Schieber eir derselben öffnet, da *eine* Gasleitung für einen Ofen hinngliche Gasquantitäten liefert.

Die Temperatur des Gaspuddlingsofens ist, der Natur des ocesses nach zu schliessen, jedenfalls höher als die eines mit lz, Steinkohlen oder Torf betriebenen. Die Hitze ist klar d durchsichtig, so dass der Arbeiter im Stande ist, fortwähnd jeden Punct im Herdraume in's Auge fassen zu können; ganze Process geht bei nur einigermaassen geschickter nipulation höchst gleichförmig und regelmässig vor sich. n setzt bei jedem Process $3\frac{1}{2}$ bis 4 Centner weisses Eisen , welches vorher im Vorwärmherde bis zur Rothhitze ermt ist. In $1\frac{3}{4}$ bis 2 Stunden sind die Luppen fertig.

Der Abgang an Roheisen bei dieser Arbeit ist so ge dass er durchschnittlich nicht mehr als 1 bis 2% beträgt; Qualität des Productes ist vorzüglich.

Zu den Eigenthümlichkeiten des Betriebes des Gaspud ofens gehört der Umstand, dass Schlackenbildung und Re tion derselben gleichzeitig vor sich gehen. Beim Zängen Luppen erhält man Schlacke; diese wird beim nächsten cesse wieder zugesetzt und dient als gaarender Zuschlag.

Abgelassen wird die Schlacke niemals, es bleibt stets gleiche Menge davon auf dem Herde, der übrigens selbst aus Frischschlacke eingebrannt wird.

Ausser der beim Zängen fallenden Schlacke setzt man Vortheil noch Schlacken von der Holzkohlenfrischerei zu erhält durch Reduction derselben nicht selten ein grös Ausbringen an Luppeneisen, als man Weisseisen eingesetz

Die Production eines derartigen Puddlingsofens beträgt 250 Centner per Woche.

Das Schweissen im Gasschweissofen bietet, so wie beiden vorhergehenden Processe, ebenfalls grosse Vortheile jedoch sind die Resultate dieser Arbeit bis jetzt noch nicl ausserordentlich als die des Weiss- und Puddelofens.

Namentlich ist der Abgang durch die hierbei häufig lende Schlacke nicht unbedeutend und beträgt circa 12 bis oft auch noch mehr. Die Hitzen sind sehr schön und der fördert gut, so dass man leicht bei ungestörtem Betriebe chentlich 300 Centner Luppen abschweissen kann.

Nach alle dem ersieht man, dass das Resultat der Ga in Wasseralfingen in hohem Grade befriedigend genann werden verdient; man producirt obigen Angaben zufolge d dieselben aus Brocken von der Giesserei Stabeisen von vor licher Qualität bei nicht mehr als circa 12 bis 15% Abgang ohne Aufwand irgend eines kostbaren Brennmaterials, oder mehr durch Anwendung eines Brennmaterials, welches b vollständig unbenutzt verloren ging. Was bliebe hier noc wünschen übrig?

Welcher nutzenbringenden Ausdehnung die Anwendun Hohofengase in der vom Herrn Bergrath von Faber erf nen Art und Weise noch fähig ist, lässt sich bis jetzt nur muthen; ein unabsehbares Feld der Erweiterung und Ve

mmnung des Eisenhüttenbetriebes ist dadurch eröffnet worden,
bald wird sich die Aufmerksamkeit aller rationellen Hüt-
leute dahin richten. Bald wird blindes Vorurtheil, wo sol-
es wirklich noch herrschen sollte, dem allgemeinen Vor-
rtsschreiten weichen müssen, und vereinigtes Forschen und
ifen wird noch ferner Resultate hervorrufen, die bisher nicht
ahnet werden konnten.

LXXI.

eber die Gichtgase und deren Benutzung.

Hr. Dr. Bunsen in Cassel hat sich mit der Untersuchung
gasförmigen Producte des Hohofens, so wie später mit denen
es Kupferschieferofens beschäftigt. Wir theilen die haupt-
chlichsten Resultate seiner Arbeiten im Auszuge mit.

Die Untersuchung über die gasförmigen Producte des Hoh-
ns (*Poggend. Ann. XLVI. 193.*) wurde von dem Verf.
dem Eisenwerke zu Veckerhagen gemeinschaftlich mit Hrn.
teninspector Pfort angestellt.

Der Apparat zur Aufsammlung der Gase bestand aus ei-
eisernen, aus Flintenläufen zusammengeschweissten Rohre,
welches ein Bleirohr gelöthet war. Mit dem Bleirohre stand
Chlorcalciumrohr zum Trocknen der Gase in Verbindung und auf
es folgte eine Reihe von kleinen, an beiden Seiten zu Spitzen
gezogenen Glasröhren von etwa 15 Cb. C. Inhalt, die durch
tschukverbindungen mit einander und dem Chlorcalciumrohre
unden waren. An die letzte dieser Röhren war ein Rohr
nden, welches dazu diente, die ganze Leitung mit der
pumpe in Verbindung zu setzen.

Nachdem die Dichtigkeit dieser Vorrichtung bei dem Drucke
r halben Atmosphäre geprüft war, wurde das Eisenrohr
einem feuerfesten Beschlage versehen und von $1\frac{1}{2}$ zu $1\frac{1}{2}$
ss mit einem Drahtringe versehen, um die Tiefe der Ein-
kung bestimmen zu können. Während dasselbe, etwa 5 Zoll
dem Kernschachte abstehend, auf der Windseite mit den
hten in senkrechter Richtung niederging, liess sich das Blei-
r leicht an einen zum Experimentiren geeigneten Ort leiten.
Gase strömten aus diesem in verschiedenen Krümmungen fort-

geleiteten Canale mit fühlbarer Gewalt aus, liessen sich, gleich völlig erkaltet, leicht entzünden und brannten mit licher Flamme an der Mündung fort. Nachdem das Rö system mit den Gasen gefüllt war, wurden die Röhrche dem Löthrohre verschlossen, bezeichnet und bei der eud trischen Prüfung unter Quecksilber geöffnet.

Der Kohlensäuregehalt des Gasgemenges wurde durc um einen Clavierdraht gegossene befeuchtete Kalihydrat bestimmt, an welcher 4 Drahtspitzen so mit eingegossen ren, dass die Kugel die Wände des Eudiometers nicht b ren konnte. Um sodann die Menge des Grubengases, W stoffes und Kohlenoxyds zu bestimmen, wurde aus kleinen chlorsaurem Kali gefüllten Retorten Sauerstoff entwickel dieses zu dem gemessenen Gasvolumen geleitet. Nach brennung der Gase und nach Absorption der gebildeten lensäure hinterblieb der Stickstoff mit überschüssigem S stoff, von dem er durch eine Phosphorkugel befreit w konnte. Die durch die Tension der gebildeten phospho Säure bewirkte Volumenvergrösserung wurde durchschn zu $1/40$ angenommen und in Rechnung gebracht.

Zusammensetzung der in den verschiedenen Teufen des ofens gefundenen Gasgemenge.

Tiefe unter d. Ofengicht		3′	4′5″	6′	7′6″	9′	12′
Tiefe unt. d. Kohlengicht		1′	2′	3′	9′9″	7′10″	9′4″
Zusammensezzung d. Gase d. Volumen nach:	Stickstoff	60,78	60,07	64,63	60,94	62,30	59,93
	Kohlenoxyd	26,29	25,31	27,94	32,59	32,23	28,57
	Kohlensäure	8,74	11,17	3,32	3,49	4,67	7,56
	Wasserstoff	1,96	1,41	2,30	2,32	0,38	1,40
	Grubengas	2,23	2,04	1,80	0,66	0,42	2,54
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wir wenden uns mit Uebergehung der theoretische trachtungen, welche der Verf. an die vorstehende Ueb knüpft, sofort zu den Schlüssen, welche sich aus diese tersuchungen für die Praxis ziehen lassen.

Verfolgt man die Zusammensetzung der Gase vo oberen Gichten aus abwärts, so ergiebt sich, dass i 5—7 Fuss Tiefe das Maximum der verbrennlichen Gas

reicht. Hier also würde die Ableitung der Gase, um sie als Brennmaterial zu benutzen, am zweckmässigsten erfolgen.

Die Frage: der wievielste Theil der im Hohofen erzeugten Wärme bei der bisherigen Nichtbenutzung der Hohofengase verloren gegangen sei, beantwortet der Verf. dahin, dass 49,55 p.C., also ungefähr die Hälfte des Brennmaterials bei dem bisherigen Hohofenprocess als Kohlenoxydgas gänzlich unbenutzt verloren gegangen ist. Dieser 50 p.C. betragende Abgang an Wärme umfasst aber noch nicht den ganzen durch das Entweichen der Gase bedingten Wärmeverlust, da die Wärme, welche zur Erhitzung derselben erforderlich war, ebenfalls verloren geht. Der Verf. berechnet, dass 25,4 p.C. des Brennmaterials dadurch verloren gehen, dass die daraus entwickelte Wärme mit den erhitzten Gasen aus der Gicht entweicht. Das Endresultat ist also, dass bei dem bisherigen Hohofenprocess im Ganzen nicht weniger als 75 p.C., also ungefähr $^3/_4$ des ursprünglichen Brennmaterials verloren gegangen sind.

Höchstens $^1/_{12}$ des bisher verlornen Brennmaterials würde im Stande sein, eine Dampfkraft zu erzeugen, welche zum Betriebe des Hohofens hinreichend wäre.

An diese Untersuchungen schliesst sich eine spätere Arbeit des Verf. über die Gichtgase des Kupferschieferofens zu Friedrichshütte bei Rotenburg *) an. Die Gase wurden mit dem beschriebenen Apparate, jedoch ohne Anwendung der Luftpumpe, aufgesammelt, da die Gase schon freiwillig aus den feinsten Spitzen der vorgelegten Glasröhren mit solcher Gewalt hervordrangen, dass sie in einem vorgehaltenen Lichte eine Löthrohrflamme erzeugten.

Nach den Verhältnissen, unter welchen die gasförmigen Verbrennungsproducte im Kupferschieferofen erzeugt werden, liess sich ein Gehalt an schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff erwarten. Es wurde indessen nur erstere Substanz beobachtet und durch Mangansuperoxyd bestimmt.

---

*) Poggend. Ann. 1840. No. 5 u. 8.

Zusammensetzung der erhaltenen Gase.

	Coaks bei heisser Luft.	Coaks u. 1/5 Holzkohlen b. h. Luft.	Holzkohlen bei h. Luft.	Holzkohlen bei kalter Luft.
Aus den oberen Teufen des Ofens (5. F. unter der Ofengicht):				
	1)	2)	3)	4)
Stickstoff	68,45	68,31	66,94	67,97
Kohlensäure	11,81	10,62	10,67	7,41
schweflige S.	1,55	1,07	0,87	0,86
Grubengas	2,63	2,81	3,49	3,77
Kohlenoxydg.	13,62	17,19	18,03	19,07
Wasserstoff	1,94	0,00	0,00	0,92
	100,00	100,00	100,00	100,00.
Aus den unteren Teufen (12 F. unter der Ofengicht):				
	5)	6)	7)	8)
Stickstoff	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlensäure	21,03	23,42	18,30	20,11
schweflige S.	1,04	1,12	0,48	0,21
Grubengas	1,47	5,86	2,07	0,53
Kohlenoxydg.	2,79	0,61	5,52	11,05
Wasserstoff	3,17	0,00	6,89	3,44
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Geht man, sagt der Verf., von der Voraussetzung aus, dass die dem Ofenschachte entströmenden Gase nur durch Verbrennung der eingeblasenen atmosphärischen Luft und nicht zugleich durch die bei der im Ofenschachte herrschenden hohen Temperatur bewirkte Destillation des Brennmaterials erzeugt werden, so muss der freie Stickstoff in den Gasen zu dem darin verbrannt enthaltenen Sauerstoff sich wie 79 : 21, d. h. wie in der atmosphärischen Luft selbst verhalten. Berechnet man diesen relativen Sauerstoffgehalt in den Gasgemengen aus den oberen Teufen des Ofens, so ergiebt sich derselbe für No. 1, 2, 3 und 4 zu 23,4, 23,3, 24,2 und 20,6, also sehr nahe mit obiger Voraussetzung übereinstimmend. Während daher diese Uebereinstimmung auf der einen Seite als Controle für die Richtigkeit der Analyse betrachtet werden kann, ergiebt sich zugleich daraus, dass die durch Destillation aus den beschickten Kohlen entwickelten Gase im Verhältniss zu den durch Verbrennung der Luft erzeugten höchst unbedeutend sind. Die

in einer Teufe von 12 Fuss im Ofen aufgesammelten Producte dagegen enthalten einen weit grösseren Veränderungen unterworfenen Gehalt an Sauerstoff, als jener Voraussetzung nach stattfinden sollte — ein Umstand, der höchst auffallend erscheint, da sich auf den ersten Blick keine Ursache darbietet, welche eine Verminderung des relativen Sauerstoffgehaltes der Gase während ihres Aufsteigens durch die nicht einmal im Glühen begriffene Beschickung des Ofenschachtes bewirken könnte. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich indessen leicht die Erklärung dieser Abweichung. Das Aufsammeln der Gase geschah nämlich gerade in einer Teufe des Ofenschachtes, wo die Verbrennung der Gebläseluft vollendet ist und die durch Destillation des Brennmaterials bewirkte Gasentwickelung beginnt, wo also die vollständige Mengung der gebildeten Verbrennungs- und Destillationsproducte noch nicht, wie nach dem Durchstreichen durch die darüber befindliche Kohlensäule, vor sich gegangen ist. Es lässt sich daraus die für solche Untersuchungen nicht unwichtige Folgerung ziehen:

dass die Analyse nur der in den oberen Teufen des Ofens aufgesammelten Gase die durchschnittliche Zusammensetzung derselben mit Sicherheit angiebt.

Wenn wir aus diesem Grunde die in den unteren Teufen des Ofens auftretenden Gase von der Betrachtung ausschliessen, so ergiebt sich rücksichtlich der Zusammensetzung der übrigen eine grosse Uebereinstimmung, welches auch die Kohlenart sein mag, aus der sie hervorgingen. Dagegen zeigt sich bei den mit kalter und erhitzter Luft erhaltenen eine grössere Verschiedenheit.

Der durchschnittlich kaum 1—1½ p.C. betragende Gehalt an schwefliger Säure in den Gasen, der weit unbedeutender ist, als man den Verhältnissen zufolge, unter denen sich dieselben im Ofen erzeugen, hätte vermuthen sollen, stellt sich constant bei Coaksfeuerung fast doppelt so gross heraus als bei Holzkohlen. Dieser Umstand deutet auf einen sehr grossen Gehalt der Coaks an Schwefelkies hin und steht mit den Schwierigkeiten im Einklange, welche die neuerdings versuchte Einführung dieser Coaks bei dem Holzhäuser Eisenhohofen gefunden hat. Wie sich die Brennkraft der keinen Wasserstoff haltenden Brennmaterialien aus der Zusammensetzung ihrer gasförmigen Ver-

brennungsproducte ableiten lässt, eben so kann man auch ihren mittlern Schwefelgehalt, der in Beziehung auf die verschiedene Anwendbarkeit derselben eine so wichtige Rolle spielt, dadurch genauer als auf irgend eine andere Weise bestimmen. Das Verhältniss dieser Substanz zur Kohle muss nämlich in den Verbrennungsproducten dasselbe sein, wie in dem Brennmaterial selbst. Obgleich diese Bestimmung im vorliegenden Falle durch die Anwesenheit der vielen Schwefelverbindungen in der mit den fraglichen Kohlen gemengten Beschickung bedeutend an Sicherheit verlieren muss, so glaube ich doch, dass sie selbst unter diesen ungünstigen Umständen noch einen hinlänglichen Grad von Genauigkeit darbietet. Nimmt man die Differenz der bei dem Betriebe mit Holzkohlen und mit Coaks im Ofen erzeugten schwefligen Säure, obigen Versuchen zufolge, durchschnittlich zu $\frac{1}{2}$ p.C. an, so folgt aus der Analyse No. 3), dass die zu Friedrichshütte verwandten Coaks 2 p. C. Schwefel enthalten. Diese neue Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in den Coaks lässt sich um so leichter ausführen, als man nur den Gehalt der schwefligen Säure und der Kohle enthaltenden Gase in dem Gemenge zu bestimmen braucht, ohne auf die übrigen Bestandtheile Rücksicht zu nehmen.

Der Gehalt an Grubengas ergiebt sich in den aus Coaks erhaltenen Producten etwas geringer als bei Holzkohlen, was unstreitig dem Umstande zugeschrieben werden muss, dass die Vercoakung bei weit höheren Temperaturen ausgeführt wird, als die Holzverkohlung, und dass mithin bei der Verbrennung der Coaks weniger wasserstoffreiche Destillationsproducte, zu denen auch das Grubengas gehört, erzeugt werden.

Dass endlich das Kohlenoxydgas bei abnehmendem Kohlensäuregehalt zunimmt, und umgekehrt, wie ein Blick auf die Analysen zeigt, muss als Folge der leichten Umwandlung dieser Gase in einander betrachtet werden.

Das in der Praxis bisher allgemein angenommene Gesetz, dem zufolge die aus ein und demselben Brennmaterial entwickelte Wärme dem Gewichte dieses gasificirten Brennmaterials proportional ist, erleidet mithin nach den vorliegenden und früheren Versuchen für den Fall einer Verwendung der Kohlen in Schachtöfen dadurch eine wesentliche Beschränkung, dass dabei zwei der relativen Menge nach variable Verbrennungs-

producte, nämlich Kohlensäure und Kohlenoxydgas, erzeugt werden, von denen das eine nur halb so viel Kohle enthält als das andere. Es bietet sich daher die für die Praxis gleich wichtige Frage dar, ob diese Verschiedenheit in den Mengen der von gleichen Gewichten Luft verbrannten Kohlen nur von den Verhältnissen, unter denen die Verbrennung erfolgt, oder auch von der Natur der Kohlenart selbst abhängig ist.

Zur Erledigung dieser Frage ist es zunächst nöthig, aus den obigen Analysen die Menge des Brennmaterials zu berechnen, welche von einem Gewichtsth. Luft verzehrt wird.

Die in Vers. 1) gefundene, 6845 Cb.C. betragende Stickstoffmenge wiegt 8,6788 Gr. und gehörte 11,256 Luft an, welche bei der Verbrennung gasificirte:

Kohle in der gebildeten Kohlensäure	0,6464
Kohle in dem gebildeten Kohlenoxyd	0,7455
Grubengas, durch Destillation erzeugt	0,1910
Wasserstoff	0,0173
im Ganzen	1,6002.

1000 Gewichtsth. Luft entsprechen daher 142,1 mit heisser Luft verbrannten Coaks.

6831 Cb.C. Stickstoff nach Vers. 2) wiegen 8,659 Gr. und entsprechen 11,231 Gr. Luft, welche von dem aus $^1/_5$ Holzkohlen und $^4/_5$ Coaks bestehenden Brennmaterial verzehrt:

Kohle in der gebildeten Kohlensäure	0,5813
Kohle in dem gebildeten Kohlenoxyd	0,9410
durch Destillation entwickeltes Grubengas	0,2046
also im Ganzen	1,7269.

1000 Gewichtsth. Luft verbrennen daher 1537 Gewichtsth. dieses gemischten Brennmaterials.

Nach Vers. 3) wiegen 6694 Cb.C. Stickstoff 8,4873 und entsprechen 11,008 Gr. Luft, welche gasificiren:

Kohle in der gebildeten Kohlensäure	0,5841
Kohle in dem gebildeten Kohlenoxyd	0,9869
Grubengas durch Destillation	0,2534
also im Ganzen	1,8244.

1000 Gewichtsth. Luft entsprechen daher 165,7 Gew[illegible] mit heisser Luft verbrannter Holzkohlen.

Nach Vers. 4) endlich wiegen 6797 Cb.C.

8,6179 Gr. und entsprechen 11,177 Luft, welche bei der Verbrennung consumiren:

Kohle in der gebildeten Kohlensäure	0,4056
Kohle im gebildeten Kohlenoxydgas	1,0439
Grubengas, durch Destillation erzeugt	0,2737
Wasserstoff	0,0082
also im Ganzen	1,7314.

1000 Gewichtsth. Luft entsprechen daher 154,9 Gewichtsth. mit kalter Luft verbrannter Holzkohlen.

Fasst man das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass die Brennmaterialien rücksichtlich der Gewichte, die in gleichen Zeiten von gleichen Luftmengen unter übrigens gleichen Umständen verbrannt werden, in nachstehender Ordnung auf einander folgen:

Brennmaterial.	In gleichen Zeiten von gleichen Luftmengen verbrannte Gewichte Kohle.
Coaks bei erhitzter Luft	100
Holzkohlen mit $^4/_5$ Coaks bei erhitzter Luft	108
Holzkohlen bei kalter Luft	109
Holzkohlen bei erhitzter Luft	118
Holzkohlen bei erhitzter Luft im Eisenhohofen	147.

Es würde sich leicht aus diesen Zahlen eine Theorie des Gichtenganges entwickeln lassen, die indessen dem Gegenstande dieser Arbeit zu fern liegt, um hier eine nähere Betrachtung zu gestatten.

Mit der eben betrachteten Thatsache hängt der Verlust an Brennmaterial, welcher durch das Entweichen der Gichtgase bedingt wird, auf das Engste zusammen. Geht man nämlich von der bei einer früheren Gelegenheit bereits erwähnten Thatsache aus, dass der durch das Entweichen der Gichtgase bewirkte Verlust an Brennmaterial sich zu den insgesammt angewandten Kohlen verhalten muss wie die zur Verbrennung dieser Gichtgase nöthige Menge Sauerstoff zu der in den verbrannten Gasen enthaltenen Menge, so lässt sich dieser Verlust für die einzelnen Fälle leicht aus der nachstehend zusammengestellten Berechnung in Procenten angeben:

	Coaks bei erhitzter Luft.	Coaks mit 1/5 Holzkohl. bei erhitzter Luft.	Holzkohlen b. erhitzter Luft.	Holzkohl. b. kalter Luft.
100 der Gase erfordern zur völligen Verbrennung an Sauerstoff	13,05	14,21	15,99	17,53
100 der Gase enthalten vor der völligen Verbrennung an Sauerst.	20,17	20,28	20,55	17,80.

Es beträgt demnach die in dem Ofen realisirte und die in den Gichtgasen unverbrannt entweichende Kohlenmenge:

	Realisirt.	Verloren.
bei Coaks mit erhitzter Luft	60,8 p.C.	39,2 p.C.
bei Coaks u. 1/5 Holzk. mit erhitzter Luft	58,8 —	41,2 —
bei Holzkohlen mit erhitzter Luft	56,2 —	43,8 —
bei Holzkohlen mit kalter Luft	50,4 —	49,6 —

Diese Zusammenstellung beweist daher, dass unter übrigens gleichen Umständen in den mit dunkler Gicht betriebenen Kupferschieferöfen verhältnissmässig mehr Wärme aus dem Brennmaterial realisirt wird, als in den Eisenhohöfen *). Dieser bedeutendere Wärmeeffect rührt offenbar daher, dass die ursprünglich bei der Verbrennung erzeugte Kohlensäure hier weniger als bei ihrem Durchgange durch die höhere, im Glühen begriffene Kohlensäule des Eisenhohofens in Kohlenoxydgas verwandelt wird, da die Glühhitze im Kupferschieferofen sich, unseren Beobachtungen zufolge, nur 5—6 Fuss über die Form erstreckt. Auf der andern Seite liegt darin zugleich, da der Kohlenoxydgehalt dieser Gase durchschnittlich nur etwa 10 p.C. geringer ist als bei denen des Hohofens, eine Bestätigung der früher ausgesprochenen Ansicht, dass die Bildung dieser Gasart *hauptsächlich* unmittelbar über der verbrennenden Kohlenschicht erfolgt.

Es ist eben erwähnt worden, dass eine gleiche Windmenge verschiedene Kohlenmengen verbrennen kann, je nachdem den obwaltenden Umständen zufolge mehr Kohlensäure oder Kohlenoxyd in den Verbrennungsproducten vorherrscht. Verbrennt die Luft ganz zu Kohlensäure, so wird für die kleinste Menge

*) Poggend. Ann. Bd. XLVI. St. 2. S. 213.

Kohle der grösste Effect im Ofen erzielt; verbrennt sie dagegen zu Kohlenoxydgas, so findet das Gegentheil statt.

Der Brennwerth der Gichtgase muss daher ceteris paribus im umgekehrten Verhältnisse mit dem Kohlenverbrauch im Ofen stehen.

Diese Thatsache giebt über manche Erscheinungen Aufschluss, die bisher nicht richtig erkannt sind. Dahin gehört z. B. der Gebrauch, die oberste Kohlendecke in den Frisch- und Schmiedefeuern mit Wasser zu befeuchten. Man bewirkt dadurch, dass, wenn die unmittelbar über dem Puncte der Verbrennung befindliche glühende Kohlendecke verlöscht, auch die hauptsächlich auf diesen Punct beschränkte Bildung von Kohlenoxyd abnimmt, wodurch, trotz der zur Verdampfung des Wassers aus den feuchten Kohlen nöthigen Wärme, doch Ersparung an Brennmaterial eintreten muss; denn während der durch Kohlenoxydbildung bewirkte Kohlenverlust bis zur Hälfte des angewandten Brennmaterials steigen kann, wird, um eine diesem Kohlenverluste gleichkommende Wassermasse zu verdampfen, kaum $^{4}/_{100}$ des angewandten Brennmaterials erfordert.

Wenden wir uns nun zur Bestimmung der Wärme, welche durch die Erhitzung der aus der Gicht entweichenden Gase verloren geht, und legen wir dabei zunächst das Gasgemenge zum Grunde, welches bei $^{1}/_{5}$ Holzkohlen und $^{4}/_{5}$ Coaks, also bei der gewöhnlichen Beschickung des Ofens, gebildet wird. Das Gewicht der pro Min. der Gicht entströmenden Gase, welches dieser Berechnung zum Grunde liegt, lässt sich im vorliegenden Falle nicht aus der eingeblasenen Windmenge berechnen, da die Vollkommenheit der zu Friedrichshütte benutzten Gebläsevorrichtung keine hinlänglich genaue Manometermessung zulässt, die mit der Schärfe der Analyse im Verhältnisse stände. Es ist daher sicherer, diese Bestimmung aus einer Vergleichung der pro Min. im Ofen verbrannten Kohlen mit der in den Gasen enthaltenen Kohlenmenge abzuleiten.

Zufolge des bei den Versuchen geführten Protokolls verbrennen im Ofen pro Min. $1^{ko},45$ Kohlen, welche $1^{ko},4$ reinen Kohlenstoffes entsprechen. Diese Menge muss sich daher in den pro Min. aufsteigenden Gasen wiederfinden. Nun besteht aber das Gasgemenge No. 2) dem Gewichte nach aus:

Stickstoff	0,6443		
Kohlensäure	0,1563	, welche an Kohle enthält	0,043218
schweflige Säure	0,0231		
Grubengas	0,0148	— — — —	0,011155
Kohlenoxyd	0,1615	— — — —	0,069965
	1ko Gas enthält mithin		0ko,1242 Kohle.

Das 1ko,4 Kohlenstoff enthaltende pro Min. der Gicht entströmende Gasquantum wiegt daher 11ko,26. Diese besitzen, nach einer mit dem Quecksilberthermometer angestellten Messung, eine durchschnittliche Temperatur von etwa 300° C. Um 1ko dieser Gase, deren aus der Analyse berechnete spec. Wärme 0,26 beträgt, auf diese Temperatur zu erheben, werden mithin $0,26 \times 300 = 78$ Wärmeeinheiten erfordert, was für den pro Min. aus der Gicht aufsteigenden Luftstrom 878,3 Wärmeeinheiten oder 0k,1245 Kohlen ausmacht. Diese Kohlenmenge verhält sich zu der im Ofen verbrannten wie 0,125 : 1,4 und beweist:

dass bei dem Kupferschiefer-Schmelzofen durch Kohlenoxydbildung 41,2 p.C., durch Erhitzung der entweichenden Gase aber 8,8 p.C., im Ganzen also 50 p.C. des Brennmaterials verloren gehen.

Während daher bei dem Eisenhohofen ¾ des gesammten Brennmaterials mit den Gichtgasen entweicht, beträgt der Verlust bei dem Kupferschieferofen nur ½.

Wendet man diese Betrachtungen auf die übrigen Gasgemenge an, so ergiebt sich, dass der Gesammtverlust an Brennmaterial bei Holzkohlen mit heisser Luft nahe an 53 p.C., bei Holzkohlen mit kalter Luft aber ungefähr 58 p.C. beträgt.

Anwendung der Gichtgase.

Die wichtigste Eigenschaft, welche bei der Anwendung der Gichtgase in Betracht kommt, ist ihre Entzündlichkeit. Sie hängt von dem Verhältnisse und der Natur der darin enthaltenen combustiblen Bestandtheile ab, und es ist für die Praxis von besonderem Interesse, die Umstände zu kennen, welche auf diese Eigenschaft von Einfluss sind. Aus den in dieser Absicht angestellten Beobachtungen ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Art der Gase.	Procentgehalt an combustiblen Bestandtheilen.
1) Eisenhohofengase bei Holzkohlen und heisser Luft, leicht und vollständig verbrennend	30,5
2) Kupferschieferofengase bei Holzkohlen und kalter Luft, noch vollständig verbrennend	23,8
3) Kupferschieferofengase bei Holzkohlen und heisser Luft, partiell u. schwierig verbrennend	21,5
4) Kupferschieferhohofengase bei Coaks mit $^1/_5$ Holzkohlen und erhitzter Luft, nicht mehr verbrennlich	20,0.

Es lässt sich daher annäherungsweise der Satz aufstellen: *dass, wenn das Volumen der brennbaren Bestandtheile in den Hohofengasen unter 20 p.C. herabsinkt, sie nach dem Erkalten für sich nicht mehr benutzt werden können.*

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass dieser Fall bei dem Kupferschieferschmelzofen eintritt, wenn man der kalten Gebläseluft erhitzte substituirt, wodurch die Realisation der Wärme im Ofen erhöht, der Verlust an der Gicht dagegen vermindert wird. Bei der Anwendung solcher Gase zur Erhitzung des Windes muss man daher, eben weil sie durch diese Anwendung ihre Entzündlichkeit verlieren, mit der grössten Vorsicht zu Werke gehen. Kann der Erhitzungsapparat unmittelbar an die Gicht angelegt werden, wo die Gase noch nicht durch weiteres Fortleiten ihre im Ofen erlangte Wärme verloren haben, so wird, vorausgesetzt, dass ihre Temperatur überhaupt hoch genug sei, jener Zweck gewiss am einfachsten erreicht. Wo aber die Verhältnisse für eine solche Lage des Heizapparates nicht geeignet sind, muss man die fortgeleiteten Producte entweder in einem besondern Gasofen mit einer kleinen Menge andern Brennmaterials gemeinschaftlich verbrennen, oder ihnen durch irgend ein anderes Mittel, z. B. durch Zuführung erhitzter Gebläseluft, die zur Entzündung nöthige Temperatur wieder ertheilen. Ich glaube nicht, dass man auf eine vortheilhaftere und zugleich sinnreichere Weise diesen Zweck würde haben erreichen können, als es zu Friedrichshütte geschehen ist, wo man die strahlende Wärme des Vorherdes weniger zur Erhitzung des darüber hangenden linsen-

förmigen Luftheizungsapparates, als vielmehr gerade um dem von der Gicht herabgeleiteten, unter diesem Apparate verbrennenden Gasstrome die Entzündungstemperatur wieder zu ertheilen, benutzt hat.

Bei solchen Gasgemengen, welche gleichsam auf der Grenze der Verbrennlichkeit stehen, ist es ferner von grosser Wichtigkeit, den Luftzutritt zu reguliren, dass nur gerade die zur Verbrennung nöthige Luftmenge denselben zugeführt wird, weil im entgegengesetzten Falle einerseits durch Erhitzung dieses bei der Verbrennung nicht mitwirkenden Luftüberschusses Wärme verloren geht, andererseits aber die Wärme unter die Verbrennungstemperatur herabsinkt und die Anwendbarkeit der Gase aufhebt. Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Einführung der Windheizung zu Friedrichshütte anfangs ergaben, hatten in diesem letztern Umstande allein ihren Grund und sind durch Anbringung einer Registerklappe in dem blechernen Schornstein, der die verbrannten Gase vom Erhitzungsapparate abführt und daher zugleich auch zur Regulirung des Luftzutrittes dient, leicht beseitigt worden.

Nach diesen Betrachtungen über die Entzündlichkeit der Gase bleibt noch die Beantwortung der für die Praxis nicht minder wichtigen Frage übrig: welche Temperatur bei der Verbrennung der Gase im günstigsten Falle erreicht werden kann. Stellen wir zunächst diese Berechnung für dasjenige Gasgemenge an, welches während der gewöhnlichen Beschikkung des Ofens bei $^1/_5$ Holzkohlen und $^4/_5$ Coaks mit erhitzter Luft erhalten wird.

	Zusammensetzung dem Gew. nach.	Gew. des zur Verbrenn. nöthigen O.
Stickstoff	0,6443	
Kohlensäure	0,1563	
schweflige Säure	0,0231	
Grubengas	0,0148	0,05838
Kohlenoxyd	0,1515	0,09128
	1,0000	0,14966.

Die Wärme, welche dieser 0,63452 Th. Luft entsprechenden Sauerstoffmenge zufolge aus 1^{ko} der Gase bei der Verbrennung entwickelt wird, beträgt 403,3 Wärmeeinheiten. Diese vertheilen sich auf ein Gasquantum von 1^{ko},63452, das aus den

Verbrennungsproducten besteht und das, wenn es aus Wasser bestände, dadurch auf $\frac{403,12}{1,634}$=246°,76 erhitzt werden würde. Diese Temperatur, durch die specifische Wärme der Verbrennungsproducte dividirt, giebt die Temperatur der Flamme. Bestimmen wir daher zunächst diese specifische Wärme.

Die Verbrennungsproducte bestehen aus:

Stickstoff	0,7007,	diesen entspricht als Theil d. spec. Wärme	0,19157
Kohlensäure	0,2789	- - - - - - -	0,06162
Wasserdampf	0,0204	- - - - - - -	0,01728
		1 des Gemenges hat daher eine spec. Wärme =	0,2705.

Führt man diesen Angaben zufolge die Rechnung aus, so erhält man für die Temperatur der Flamme 912° C., woraus bei der Unverbrennlichkeit dieser Gase zugleich folgt:

dass der Hitzgrad 912° C. unter der Verbrennungstemperatur der Gase liegt.

Da das aus Holzkohlen mit erhitzter Luft erblasene Gasgemenge gerade auf der Grenze der Verbrennlichkeit steht, indem es nur partiell und auf Augenblicke brennt, so ist die Bestimmung seiner Temperatur ebenfalls von Interesse. Die für diese Berechnung nöthigen Data sind:

	Zusammensetzung der Gase dem Gewichte nach.	Gewicht des zur Verbrennung nöthigen O.
Stickstoff	0,6344	
Kohlensäure	0,1578	
schweflige Säure	0,0187	
Grubengas	0,0189	0,07458
Kohlenoxyd	0,1702	0,09646
	1,0000	0,17104 = 0,72516 atm. Luft.

	Verbrennungsproducte dem Gew. nach.		Berechn. specifische Wärme.
Stickstoff	0,696,	diesen entspricht als Theil der spec. Wärme	0,1904
Kohlensäure	0,279	- - - - - - -	0,0616
Wasserdampf	0,025	- - - - - - -	0,0208
		1 des Gemenges hat daher eine spec. Wärme =	0,2728.

Daraus ergiebt sich durch eine gleiche Schlussfolge die Temperatur der Flamme zu 979° und zugleich der Umstand:

dass die Entzündungstemperatur dieses Gasgemenges ungefähr bei 979° C. liegt.

Für die mit kalter Luft und Holzkohlen erblasenen verbrennlichen Gase erhält man folgende Data:

	Zusammensetzung dem Gewichte nach.	Zur Verbrennung nöthiger O.
Stickstoff	0,6580	
Kohlensäure	0,1120	
schweflige Säure	0,0188	
Grubengas	0,0209	0,0824
Kohlenoxyd	0,1840	0,1043
Wasserstoff	0,0063	0,0504
	1ko	0,2371=1005 atm. Luft.

	Verbrennungsproducte dem Gew. nach.		Berechn. spec. Wärme.
Stickstoff	0,7184,	diesen entspricht als Theil der spec. Wärme	0,1964
Kohlensäure	0,2302	- - - - - - - -	0,0509
Wasserdampf	0,0514	- - - - - - - -	0,0435
	1,0000,	die spec. Wärme des Gemenges ist daher	0,2908.

Berechnet man daraus die Temperatur der Gasflamme, so ergiebt sich:

dass die mit kalter Luft und Holzkohlen erblasenen Gase bei ihrer Verbrennung eine Temperatur von 1097° erzeugen können und sich daher rücksichtlich ihrer Anwendbarkeit den Eisenhohofengasen mehr nähern.

Erwägen wir, dass unter allen Umständen, welche auf den Effect der Kohlen von Einfluss sind, die Kohlenoxydbildung den wichtigsten Platz einnimmt, und werfen wir von diesem Gesichtspuncte aus einen prüfenden Blick auf die Construction der Schachtöfen, so können die grossen Vortheile nicht verborgen bleiben, welche man von einer zweckmässigen Beseitigung oder Verminderung dieser Gasart in gewissen Fällen mit Sicherheit erwarten darf. Da nämlich dieses Gas in der Gichtensäule des Ofenschachtes, besonders aber in der unmittelbar über den verbrennenden Kohlen befindlichen glühenden Kohlenschicht gebildet wird, so liegt es sehr nahe, die Entstehung desselben dadurch zu beseitigen, dass man die Verbrennungsproducte nicht durch den Ofenschacht streichen lässt, sondern durch ei-

nen der Form gegenüberliegenden Ableitungscanal einem Schornsteine zuführt und so die Verbrennung gleichsam in horizontaler Richtung durch den Ofen und durch die von oben nachsinkende, nach Befinden auf einer Rast ruhende Gichtensäule leitet. Bei diesem Principe würde es möglich sein, je nach der Weite des Ofens, *für jede Windmenge* eine vollständige Verbrennung und Benutzung der bisher verlorenen 10 Procent Kohlen im Ofen selbst zu bewirken. Ich habe kaum nöthig zu erwähnen, dass eine solche Construction da ihren Zweck gänzlich verfehlen würde, wo ausser einer Schmelzung zugleich eine *Reduction* durch den Schachtofenprocess beabsichtigt wird. Bei dem Kupfersteinschmelzen hingegen, wo es besonders darauf ankommt, die Reduction des Eisenoxyds in dem deshalb möglichst kalt erhaltenen Ofenschacht zu vermeiden, und bei allen Schachtöfenprocessen, wobei nur eine Schmelzung beabsichtigt wird, dürfte dieses Princip, wenn anders dasselbe nicht an der praktischen Ausführbarkeit scheitern sollte, sehr fruchtbringend werden können.

Wenn wir endlich, auf die vorstehenden Betrachtungen gestützt, das Verhalten dieser aus den mit dunkler Gicht betriebenen Hohöfen herstammenden Gase mit denen des Eisenhohofens vergleichen, so müssen wir bald zu der Ueberzeugung gelangen, dass die ersteren bei weitem nicht die allgemeine und vielseitige Anwendung gestatten wie diese, da die Schwerverbrennlichkeit derselben bei ihrer Benutzung als Brennmaterial besondere Unbequemlichkeiten mit sich bringt und sie namentlich zu Schmelzprocessen bei höheren Temperaturen unbrauchbar macht. Erwägt man aber, dass in diesen freilich schwieriger nutzbaren Gasen doch noch die Hälfte des Brennmaterials enthalten ist, welches unter gewissen Verhältnissen noch realisirt werden kann, so wird man nicht weniger die Ueberzeugung gewinnen müssen, dass die Benutzung dieser bisher verlorenen Brennstoffe von Wichtigkeit für das Hüttenwesen werden kann. Namentlich dürften der Kupfer- und Zinkgewinnung aus Kiesen, so wie der Bleigewinnung, hauptsächlich aber dem Silberhüttenbetriebe und allen Processen, die mit ausgedehntem Flamm- und Röstöfen-Betriebe verbunden sind, Vortheile aus einer rationellen Verwendung dieser Gase erwachsen, die — ich glaube es aussprechen zu dürfen — eine

sehr wohlthätige Reform in den ökonomischen Verhältnissen dieser Fabricationen herbeiführen werden. Denn unter keinem Verhältnisse wird sich gewiss jenes bisher verlorene Brennmaterial leichter zu Gute machen lassen, als gerade in diesen Oefen, denen es sich durch lange Röhrenleitungen mit der gerade zur Verbrennung nöthigen Luftmenge auf weite Erstreckungen hinzuführen lässt.

LXXII.

Ueber den Kalkstein vom Krienberg bei Rüdersdorf und einige Cementsteine.

Von

HERMANN MEYER.

(Aus d. Verh. d. Ver. zur Bef. d. Gewerbfl. in Preussen. 1840. 4. Liefr.)

Bei einer chemischen Untersuchung eines Kalksteines von Rüdersdorf bei Berlin, des sogenannten Kalksteines vom Krienberge, welcher wegen seiner Einmengungen als gebrannter Kalk nicht angewandt werden kann, bemühte ich mich, zu ermitteln, ob dieses Gestein zur Bereitung von sogenanntem Cement anwendbar sein möchte oder nicht, eine Frage, deren Entscheidung für die Techniker überhaupt und besonders für die Berlins einige Wichtigkeit zu haben schien. Denn ist er dazu brauchbar, so waren wesentliche Vortheile wegen der Nähe und vortheilhaften Lage Rüdersdorfs zur Hauptstadt, in welcher der Verbrauch von Cement sehr bedeutend ist, zu erwarten. Zur vollständigen Entscheidung dieser Frage hielt ich es für hinreichend, mit den bei der Analyse des Krienberger Steines erhaltenen Resultaten die Zusammensetzung einiger anderer bekannter Cementsteine, welche ein Product von anerkannter Güte liefern, zu vergleichen, und glaubte, die Cementsteine sämmtlich als von ziemlich gleicher Zusammensetzung annehmend, aus der Uebereinstimmung oder Abweichung der letzteren mit der des Krienberger Steines auf dessen Tauglichkeit zur Cementfabrication mit Sicherheit schliessen zu können.

Die Steine, welche ich zu diesem Zwecke einer Untersuchung unterwarf und der gütigen Mittheilung der Herren

Geh. Räthe Beuth und v. Dechen und des Hrn. Prof. Magnus verdanke, waren folgende:

1) Das Gestein vom Krienberge. Es kommt in Rüdersdorf kaum anstehend vor, findet sich in einem zerrütteten Zustande unter der Sandbedeckung und gehört der obersten Abtheilung des *Muschelkalksteines* an. Ganz ähnliche Abänderungen beschreibt Dr. Geinitz aus den obersten Schichten dieser Formation aus der Gegend von Jena, und sie finden sich mit allen Eigenthümlichkeiten auch bei Borlinghausen im Teutoburger Walde.

2) Kleine rundliche Kalknieren von der Insel Sheppey, ziemlich derb und fest, von gelbbrauner Farbe, an deren einigen, jedoch nicht zur Untersuchung verwandten, an einem Ende kleine weisse Flecken sich befanden, welche ich als kohlensauren Kalk erkannte. Diese Steine dienen in England zur Bereitung des sogenannten Roman-Cements. Der Kalkstein von der Insel Sheppey bildet grosse ellipsoidische Nieren, sogenannte Septarien, in dem Londonthone, einem blaugrauen Thone, welcher der Eocenen-Abtheilung des Tertiärgebirges angehört und dem *Calcaire grossier* des Pariser Beckens gleichsteht.

3) Sogenanntes Dachgestein von Tarnowitz, blaugrau, derb, fast krystallinisch. Es gehört nach Hrn. von Dechen der Muschelkalkformation an und findet sich in dem nördlichen Felde der Bleierzlagerstätte von Tarnowitz nach Repten hin. Der Dolomit ruht auf Kalkstein auf und wird bei Opatowitz und Rybna wiederum von Kalkstein bedeckt, welcher letztere den obersten Schichten des Muschelkalkes, oder mindestens dem Kalkstein von Friedrichshall angehören dürfte.

4) Cementstein von Hausbergen unweit der *Porta westphalica*, und zwar sogenannter magerer, dunkel blaugrau, schiefrig, an der Luft bei längerem Liegen verwitternd.

5) Fetter Cementstein, ebendaher; die Farbe ist etwas lichter als beim vorhergehenden, der Bruch schalig. Zur Cementfabrication werden beide Steine, der magere und der fette, zu gleichen Theilen genommen und gebrannt.

Der Cementstein der *Porta westphalica* gehört der Mitte des Juragebirges, dem Coral rag an, beide Sorten liegen nahe bei einander und gehören zu derselben geognostischen Abtheilung. Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch sollte man

glauben, dass der magere Cementstein ein fetter Kalk sein müsse, und umgekehrt. Mager heisst der Kalkstein, welcher wenig Sandzusatz verträgt, und offenbar wird diess mehr beim *reinen* als beim *unreinen* Kalk der Fall sein.

6) Ein Stein aus der Nähe von Cassel, mit welchem die dortige Fabrik des Hrn. Koch versehen wird, röthlich-gelb und derb. Dieser Cementstein gehört nach Hrn. v. Dechen der tiefsten Schicht des Muschelkalkes an, welche unmittelbar der thonigen Zwischenbildung zwischen diesem und dem bunten Sandstein folgt und in denen sich an sehr vielen Puncten dolomitische Mergel finden, welchen Namen dieses Gestein wohl verdienen möchte.

Sämmtliche Steine bestehen aus einem in Chlorwasserstoffsäure auflöslichen und einem darin unlöslichen Bestandtheile, von denen jeder einzeln einer besondern Untersuchung unterworfen wurde, mit Ausnahme von dem unter 6) erwähnten, bei welchem der unlösliche Theil ununtersucht blieb; bei den übrigen wurde die Analyse des Unlöslichen durch Schmelzen mit trocknem kohlensaurem Natron angestellt.

Durch Glühen wurden alle diese Steine in Säuren vollkommen auflöslich, wobei eine beträchtliche Erhitzung eintritt und mit Ausnahme des Tarnowitzer Steines No. 3) eine steife Kieselgallerte gebildet wird, eine Erscheinung, welche Fuchs schon vor längerer Zeit bei ähnlichen Kalkmergeln beobachtet hat. (S. *Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Ch. Bd. VI.* u. *Poggend. Ann. Bd. XXVII.*)

Die procentische Zusammensetzung der Steine ergab sich als folgende *):

		I. Krienberger Kalkstein.		*II. Kalkstein von der Insel Sheppey.*	
a) in Säuren auflösliche Bestandth.	kohlens. Kalk	67,856		66,987	
	— Magnesia	5,625	76,787	1,675	
	— Eisenoxydul	3,306		6,946	76,003
	Thonerde			0,395	
b) unlösliche	Kieselerde	15,575		16,895	
	Thonerde	4,177		4,323	
	Eisenoxyd	1,130	21,607	1,723	23,321
	Kalkerde	0,149		0,005	
	Magnesia	0,576		0,373	
		98,394		99,324.	

*) Die Analysen sind im Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose angestellt worden. Anmerk. d. Redact. des Orig.

		III. *Tarnowitzer Dachgestein.*		IV. *Magerer* *) *Cementstein von der Porta westphalica.*	
a) in Säuren auflösliche	kohlens. Kalk	49,059	95,210	76,821	83,733
	— Magnesia	29,316		2,808	
	— Eisenoxydul	16,835		3,210	
	Thonerde			0,894	
b) unlösliche	Kieselerde	3,351	4,714	11,033	15,934
	Thonerde	0,860		2,862	
	Eisenoxyd	0,428		1,863	
	Kalk	0,060		0,121	
	Magnesia	0,015		0,055	
		99,924		99,667.	

		V. *Fetter* *) *Cementstein von der Porta westphalica.*		VI. *Cassler Cementstein.*	
a) in Säuren auflösliche	kohlens. Kalk	62,472	70,608	39,726	75,703
	— Magnesia	1,350		28,478	
	— Eisenoxydul	5,853		7,499	
	Thonerde	0,933		—	
b) unlösliche	Kieselerde	20,934	29,079	22,978	
	Thonerde und Eisenoxyd	7,726			
	Kalk	0,118			
	Magnesia	0,301			
		99,687		98,681.	

Wenn eigentlich auch die Zahlen von IV. und V. zusammengezählt und die Hälfte der Zahlen genommen werden müsste, um die Zusammensetzung des eigentlichen Cementsteines zu erhalten, so zeigt ein Vergleich obiger Zahlen doch, dass mit Ausnahme des Tarnowitzer Dachgesteines (No. III.) unter den übrigen Steinen eine gewisse Uebereinstimmung in den Mengen der Bestandtheile herrscht, und dass diese namentlich zwischen dem Krienberger Kalkstein und dem der Insel Sheppey sehr gross ist. Die Zusammensetzung des Tarnowitzer Dachgesteines ist indessen so ganz abweichend, dass ich bezweifelte, diesen Stein durch blosses Brennen in ein gutes Cement verwandeln zu können.

---

*) Sollten nicht vielleicht die Bezeichnungen beider Exemplare verwechselt worden sein? Anmerk. d. Redact. des Orig.

In den *Verh. der Berl. Acad. d. Wissensch. v. J. 1827* at der Hr. Geh. Oberbergrath Karsten eine grosse Anzahl on Analysen verschiedener Dolomite bekannt gemacht und na- entlich einiger von Tarnowitz. Stimmt nun auch von diesen nalysen keine vollkommen mit der meinigen überein, was sei- en Grund darin hat, dass Hr. Karsten auch keinen Dolomit on ganz demselben Fundorte des von mir analysirten Cement- eines untersucht hat, so glaube ich doch aus denselben schlies- n zu können, dass die von mir gefundene Menge der unlös- hen Bestandtheile im Dachgestein gewiss nicht zu hoch an- egeben ist, da Hr. Karsten bei der Untersuchung der Dolo- ite sehr nahe gelegener Fundorte die Quantität des Kieseltho- s, wie das Unlösliche genannt ist, in der Mehrzahl der Fälle ır zwischen 0,5 bis 2 p. C. fand. Diess veranlasste mich, att einer Wiederholung der Analyse, den directen Versuch ı machen, durch Glühen des Steines ein Cement zu bereiten. s wurden daher kleine, etwa wallnussgrosse Stücke des Stei- s in einem gut ziehenden Windofen zwischen Kohlen ge- hichtet, einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt, nach dem rkalten zu feinem Pulver zerrieben, mit Wasser zu einem innen Brei angerührt, dieser in eine Form von Papier ge- ssen und, sobald die Masse hart zu werden anfing, was ıch etwa 10—15 Minuten erfolgte, mit der Form unter Was- r gebracht. Nach 14 Tagen war die Masse so hart gewor- n, dass sie kaum noch von dem Fingernagel geritzt wurde. iess unerwartete Resultat bewog mich, auch aus den übrigen einen Cemente auf gleiche Weise darzustellen, und ohne dass e eine wesentliche Verschiedenheit zeigten, gelang es bis auf n Krienberger Stein bei allen gleich gut. Dieser jedoch, des- n Zusammensetzung ich dem englischen Cementsteine so nahe eich gefunden hatte, zeigte hier eine neue Anomalie, und alle ersuche, auf demselben Wege wie bei den anderen Steinen ein ter Wasser gleich gut erhärtendes Product zu erhalten, schlu- n fehl, indem die unter Wasser gebrachte Masse immer nach ırzer Zeit Risse bekam, bis sie endlich sich ganz zertheilte. 'eder Zusatz von Kieselerde, noch Kalk, noch gewöhnlicher ıon, noch Kaolin in verschiedenen Verhältnissen vermochten ne Aenderung dieses Zustandes hervorzubringen; eben so ıchtlos waren alle Versuche, durch starkes oder schwaches

Brennen des Steines zum Ziele zu gelangen. Nur dadurch vermochte ich ein dem Einflusse des Wassers einigermaassen Widerstand leistendes Product zu erhalten, dass ich die in eine Papierform gegossene Masse, auf einen porösen Stein gelegt, dem Einflusse der Luft einige Tage aussetzte, wodurch sie ziemlich rasch erhärtete, und sie dann unter Wasser brachte, von welchem sie jetzt nicht mehr angegriffen wurde. Worin nun aber der Grund dieser paradoxen Anomalie liege, welche der Tarnowitzer Stein sowohl als der vom Krienberge zeigt, das ist eine Frage, welche nach dem, was uns bis jetzt über die Cemente in theoretischer Hinsicht bekannt ist, schwer zu beantworten bleibt. In Bezug auf den Krienberger Stein mag die Erklärung noch leichter sein und die vielleicht hinreichen, dass dieser Stein von den anderen untersuchten durch eine geringere Härte und ein sehr schiefriges Gefüge unterschieden ist, vielleicht nur aus wechselnden, mehr oder minder starken Schichten von Kalk und Thon besteht, während die anderen Steine, besonders die magnesiareichen, ein mehr krystallinisches Gefüge haben und in diesen Kalkerde und Thon als weit inniger gemengt anzunehmen sind. Als eine Bestätigung dieser Ansicht wäre dann der verschiedene Gehalt an unlöslichen Bestandtheilen im Krienberger Steine zu betrachten, welchen ich in verschiedenen Analysen desselben handgrossen und $1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Stückes Stein erhielt, je nachdem ich von verschiedenen Stellen etwas zur Untersuchung abschlug, und wobei ich 21,607, 23,237 und endlich 27,158 p. C. erhielt. Bei der zuletzt angeführten Analyse fand ich:

Rückstand	27,158
kohlensauren Kalk	60,547
— Magnesia	7,862
— Eisenoxydul	4,187
	99,754.

Aehnliche grössere oder geringere Verschiedenheiten stehen von anderen Analysen zu erwarten, und hierin muss wohl der Grund zu suchen sein, warum der Krienberger Stein nur ein höchst mittelmässiges Cement zu liefern im Stande ist, welches unbrauchbar zu Wasserbauten, keinesweges als Ersatz für ächt englisches oder gleich gutes deutsches Cement dienen kann.

Anders dagegen und wesentlich verschieden ist die Er-

scheinung bei dem Tarnowitzer Dachgestein, für welche ich jetzt noch keine Erklärung finden kann. So schätzenswerthe Arbeiten wir auch von Fuchs, Vicat und Berthier besizzen und so vollständig namentlich die Arbeiten des erstern, wenigstens nach einer Richtung hin, sind, indem sie deutlich beweisen, dass zwischen Kalk und Kieselerde auch auf nassem Wege eine Einwirkung stattfindet und chemische Verbindungen sich bilden, so reichen sie doch nicht hin, um das Verhalten des Tarnowitzer Dachgesteines und den bei ihm während des Erhärtens im Wasser vorgehenden Process genügend aufzuklären. In verschiedenen Versuchen habe ich die Resultate der Untersuchungen von Fuchs über die wechselseitige Einwirkung zwischen Kalk und Kieselerde bei Gegenwart von Wasser bestätigt gefunden und mich überzeugt, dass auch der Talkerde ähnliche Eigenschaften wie der Kalkerde in Bezug auf Kieselerde und Wasser zukommen; allein diese Eigenschaften erscheinen bei der Talkerde im Vergleich mit der Kalkerde so schwach und das Gelatiniren ist beim Behandeln der geglühten Gemenge von Magnesia und Kieselerde mit Säuren verhältnissmässig so unbedeutend, dass diess durchaus keine Erklärung für die schon lange bekannte Thatsache geben kann, dass dolomitartige Gesteine ein besseres Cement geben als reine Kalkmergel, und in dem vorliegenden Falle gerade ist die Quantität der Kieselerde so sehr gering gegen die der Basen, dass man nicht annehmen kann, sie reiche hin zur Bildung eines selbst basischen Salzes, analog den in der Natur vorkommenden Zeolithen, wofür sich allenfalls aus den anderen Steinen entsprechende Formeln berechnen lassen.

Es scheint aber aus der Analyse des Tarnowitzer Kalkes und aus dem Umstande, dass derselbe ein vortreffliches Cement bilden kann, sich zu ergeben, dass dolomitartige Kalke, welche den zur Mörtelbereitung erforderlichen Cohäsionszustand besitzen, fest, feinkörnig und nicht porös sind, einen guten hydraulischen Mörtel geben können, ohne Kieselerde und Thonerde in bemerkenswerther Quantität zu enthalten.

Das über jedem einzelnen Cemente befindliche destillirte Wasser, welches fortwährend durch neues war ersetzt worden, reagirte selbst nach 6 Wochen noch stark alkalisch und gab mit oxalsaurem Ammoniak einen bedeutenden Niederschlag, ein

Beweis, dass jeder der Steine überschüssigen Kalk enthielt; doch konnte ich nicht bemerken, dass diese Reactionen bei dem über dem Tarnowitzer Steine befindlichen Wasser stärker gewesen wären als bei den übrigen, wie man es vielleicht nach der geringen Menge Kieselerde hätte erwarten sollen. Ob es gelingen wird, durch fortgesetztes Behandeln mit Wasser den überschüssigen Kalk vielleicht ganz auszuwaschen und so reine salzartige Verbindungen zu erhalten, welche neuen Aufschluss über diesen interessanten Gegenstand zu geben im Stande wären, diess muss ich einer spätern Untersuchung vorbehalten und ich werde seiner Zeit die hierbei erhaltenen Resultate mittheilen.

LXXIII.

Ueber den Anthosiderit, eine neue Mineral-Species aus Brasilien.

Von

J. FR. L. HAUSMANN und F. WÖHLER.

(A. d. Gött. Gel. Anz. 1841. no. 29.)

(Der Königl. Societät der Wissenschaften vorgelegt am 10. Februar 1841.)

Das Fossil, welches Gegenstand dieser Bemerkungen ist, hat der Unterzeichnete schon vor längerer Zeit, nebst anderen Mineralien aus Brasilien, durch die Güte des Königl. Portugiesischen Oberberghauptmannes, Herrn von Eschwege, erhalten. Auf der Etiquette war es von demselben als ein noch unbekanntes Mineral von *Antonio Pereira* in der Provinz *Minas Geraes* bezeichnet. Aus nachfolgender Untersuchung geht hervor, dass es wirklich eine eigenthümliche, bisher unbekannte Mineralsubstanz ist.

Das Fossil erscheint derb, in abwechselnden Lagen mit fein- und festkörnigem Magneteisenstein, der auch ausserdem so damit verwachsen ist, dass selbst sehr kleine Stücke nicht vollkommen davon frei zu sein pflegen.

Es hat eine sehr ausgezeichnete, büschelförmig auseinanderlaufend zart-faserige Bildung, wie sie sonst wohl u. a. manchem asbestartigen Grammatit eigen ist, wobei die Faserbündel blumenstraussartig gruppirt und die Fasern der einen

Gruppe gegen die der benachbarten gebogen sind *). Nur an einzelnen Stellen ist diese Structur weniger ausgezeichnet, wo sich dann ein splittriger Bruch zeigt.

Die Farbe ist ein mit etwas Grau gemischtes Ocherbraun. Das Pulver besitzt dieselbe, nur etwas lichtere Färbung.

Die Faserflächen sind wenig seidenartig glänzend und etwas schillernd.

Das Fossil ist im Ganzen undurchsichtig, nur in sehr dünnen Splittern schwach durchscheinend.

Das specifische Gewicht konnte wegen des überall eingesprengten Magneteisensteines nicht völlig genau bestimmt werden. Es wurde bei einem Bruchstück = 3,158, bei einem zweiten = 3,121, bei einem dritten = 3,082 (Temperatur des Wassers von 11° R.) gefunden. Man wird biernach, da der eingemengte Magneteisenstein das eigenthümliche Gewicht vergrössert, das specifische Gewicht des reinen Anthosiderits wohl etwa zu 3,000 annehmen dürfen.

Die Härte = 6,5, indem das Mineral den Adular-Feldspath ritzt und von Bergkrystall geritzt wird. Am Stahle giebt es Funken.

Der Anthosiderit zeichnet sich durch einen bedeutenden Zusammenhalt aus, indem er sehr schwer zersprengbar ist. Bei dem Zerschlagen giebt er gewöhnlich splitterige Stücke.

Er ist scharf anzufühlen.

In kleinen Splittern folgt das Fossil dem Magnete, was aber von dem damit gemengten Magneteisenstein herrührt.

Für sich in der Zange der Löthrohrflamme ausgesetzt, wandelt die gelbbraune Farbe sich schnell in eine rothbraune, später in eine schwarze um. Dünne Splittern schmelzen ziemlich schwer zu einer eisenschwarzen, metallisch glänzenden, dem Magnete folgsamen Schlacke.

Im Kolben erhitzt, giebt das Fossil etwas Wasser aus.

Mit Borax oder Phosphorsalz vor dem Löthrohre behandelt, zeigt es die bekannte Eisenreaction, ohne, selbst in Pulverform, merklich aufgelöst zu werden.

J. Fr. L. Hausmann.

---

*) Auf diess blumig-faserige Gefüge und den Eisengehalt bezieht sich der obige, zur Bezeichnung dieser Mineralspecies gewählte Name.

Die Analyse dieses Minerals ist unter meiner Anleitung von einem unserer fleissigsten Zuhörer, dem Herrn Schnedermann aus Ostfriesland, gemacht worden.

In drei Versuchen verlor es beim Glühen 3,588—3,596—3,884 Procent an Gewicht, das Mittel aus den beiden ersten Zahlen ist 3,592. Der Gewichtsverlust bestand in reinem Wasser.

In Wasserstoffgas geglüht, bis sich kein Wasser mehr bildete, verlor das wasserhaltige Mineral, ausser dem Wasser, 10,88 Procent Sauerstoff, entsprechend 35,48 Procent Eisenoxyd.

Die in Wasserstoffgas reducirte Masse war ein Gemenge von Kieselsäure und Eisen. Letzteres wurde von verdünnter Salzsäure, unter Zurücklassung weisser Kieselsäure, leicht aufgelöst. Die weitere Analyse geschah nach der gewöhnlichen Methode. Andere Bestandtheile waren nicht zu entdecken, eine Spur von Manganoxyd ausgenommen, so gering, dass sein Gewicht nicht zu bestimmen war.

Eine andere Quantität des ungeglühten Minerals wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Digestion mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Diese Analysen gaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Sauerstoff (im Mittel)
Kieselsäure	61,14	59,03	31,217
Eisenoxyd	34,63	35,35	10,728
Wasser	3,59	3,59	3,192
	99,36	97,97.	

Offenbar ist der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure 3mal so gross als der des Eisenoxyds und 9mal so gross als der des Wassers. Das Mineral ist also das neutrale Silicat vom Eisenoxyd mit 1 Atom Wasser, und seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$\dddot{\overline{Fe}}\ \dddot{Si}_3 + \dot{\overline{H}}$$

ausgedrückt. Seine theoretische Zusammensetzung in 100 Theilen würde hiernach folgende sein:

		Ber.	Gef. (im Mittel)
3 Atome Kieselsäure	1731,94	61,36	60,08
1 - Eisenoxyd	978,41	34,66	34,99
1 - Wasser	112,48	3,98	3,59
		100,00	98,66.

Dass der gefundene Wassergehalt kleiner ist als der be-
echnete, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dass die Ver-
indung ungefähr 16 Procent wasserfreies Eisenoxyd - Silicat
$\dddot{F}e\ \ddot{S}i_3$) eingemengt zu enthalten scheint. Diess geht daraus
ervor, dass die Kieselsäure, welche nach der Zersetzung so-
rohl des ungeglühten als des in Wasserstoffgas reducirten Mi-
erals zurückbleibt, obgleich sie vor dem Glühen im trocknen
ustande vollkommen weiss aussieht, nach dem Glühen stets
ine hell zimmetbraune Farbe bekommt, von Eisenoxyd her-
ührend, welches sich weder durch concentrirte Salzsäure,
och durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aus-
iehen lässt. Erst nach dem Glühen dieser Kieselsäure mit
ohlensaurem Natron kann es abgeschieden werden. Die
Ienge dieses durch Säuren nicht ausziehbaren Eisenoxyds
etrug 6 Procent, entsprechend 16 Procent kieselsaurem Ei-
noxyd. Zieht man dieses wasserfreie Silicat von der wasser-
altigen Verbindung ab, so wird der berechnete Wassergehalt
hr wohl übereinstimmend mit dem gefundenen. — Die etwas
össere Abweichung im Kieselsäure - und Eisenoxydgehalt der
veiten Analyse kann darin ihren Grund haben, dass das Mi-
ral von dem fein eingesprengten Magneteisen sehr schwer
llkommen frei zu erhalten ist.

Vielleicht enthalten manche faserige Brauneisensteine, die
i der Auflösung gallertförmige Kieselsäure hinterlassen, das
en beschriebene Silicat innig beigemengt. Ein dunkler, fase-
ger Brauneisenstein von Bieber in Hessen, den ich in anderer
bsicht schon vor längerer Zeit untersucht habe und der un-
efähr 3,5 Procent Kieselsäure und 14,5 Procent Wasser ent-
ält, hinterlässt, wenn man ihn in ganzen Stücken mehrere
age lang in mässig starker Salzsäure stehen lässt, eine hell
räunlichgelbe Masse, eine Art Skelet, von der Form und dem
efüge des angewandten Brauneisensteines. Diess ist ein was-
erhaltiges Silicat. Lässt man dasselbe noch länger in einer
oncentrirten Säure liegen, so hinterlässt es zuletzt eine klare,
rblose Kieselgallerte, die noch den ursprünglichen Umfang des
tücks hat.

F. Wöhler.

LXXIV.

Ueber die in der Nähe von Glasgow vorkommenden Mineralien.

Von

THOMAS THOMSON.

(*The phil. Mag. December 1840. p. 402.*)

Vielleicht giebt es keinen Theil von Grossbritannien, selbst Cornwallis oder die Bergwerkdistricte des Nordens von England nicht ausgenommen, der reicher an Mineralien ist, als die Nachbarschaft von Glasgow, wenn wir unter dieser Benennung Lead Hills und Wanlock Head, so wie die Gebirgszüge auf beiden Ufern der Clyde, welche die Hügel von Kilpatrick ausmachen, und die Hügelzüge hinter Greenock und Port Glasgow, die sich bis Kilmacolm erstrecken, mit begreifen.

Die Gruben zu Lead Hills wurden zuerst während der Regierung Jacob's des Vierten unter dem Namen von Goldminen bearbeitet, und er soll nach Boethius einen beträchtlichen Schatz aus ihnen gewonnen haben. Die Jaspis, Rubine und Diamanten, welche Boethius in glänzenden Ausdrücken beschreibt, waren ohne Zweifel die verschiedenen Specien von Bleierz, welche in diesen Gruben noch vorkommen, nämlich das schwefelsaure, kohlensaure und phosphorsaure Bleioxyd, die wegen der Schönheit ihrer Farben, ihrer Gestalt und ihres Glanzes zugleich merkwürdig sind.

Zur Zeit Jacob's des Fünften war Lead Hills eine Bleimine, wie jetzt, und es wird besonders von Agricola in seinem berühmten Werke *de re metallica* beschrieben. Agricola starb aber im Jahre 1555.

Becher, welcher zuerst in der Chemie eine Theorie einzuführen versuchte, besuchte die Bleiminen von Lead Hills im Jahre 1682, und seit dieser Zeit sind sie bis zu einer beträchtlichen Ausdehnung bearbeitet worden.

Das hauptsächlichste Erz zu Lead Hills ist Bleiglanz oder Schwefelblei, welches in den Gruben in allen den verschiedenen Varietäten vorkommt, welche dieses reichlich vorhandene Mineral bekanntlich annimmt. Die das Erz am gewöhnlichsten begleitende Gangart ist schwefelsaurer Baryt, der in grosser

Menge und in sehr reinem Zustande vorkommt. Kalkspath ist auch häufig und Arragonit wird in sehr schönen Krystallen gefunden.

Ausser dem Bleiglanze kommen nicht weniger als neun Species von Bleierz in Lead Hills vor, von denen einige bisher noch nirgendswo anders aufgefunden worden sind.

Ich will diese neun Species kurz durchgehen.

1) *Schwefelsaures Bleioxyd.* — Schöne Exemplare dieser Species von Bleierz kommen zu Wanlock krystallisirt und vollkommen weiss vor. Die Krystallform ist ein gerades rhombisches Prisma, welches Demantglanz besitzt, jedoch, wie ich glaube, einen geringern als das kohlensaure Bleioxyd. Magellan sagt in seiner im Jahre 1788 herausgekommenen englischen Ausgabe von Cronstedt's Mineralogie, dass diese Species von Monnet entdeckt wurde; ich finde aber in der im Jahre 1779 herausgekommenen Mineralogie von Monnet keine Hindeutung auf das schwefelsaure Bleioxyd, so dass die Entdeckung seiner Zusammensetzung in einen späteren Zeitpunct gefallen sein muss. Klaproth unterwarf dieses Mineral im Jahre 1802 zuerst der Analyse. Die von ihm untersuchten Exemplare waren von Anglesey und von Wanlock Head. Ich analysirte ein Exemplar von Wanlock Head und fand, dass es keine andere fremdartige Substanz als eine Spur von Wasser enthielt. Es ist eins der seltensten Bleierze.

2) *Kohlensaures Bleioxyd.* — Diese Species ist weit reichlicher vorhanden als die vorige. Sie kommt ziemlich häufig in Krystallen vor, welche gerade rhombische Prismen darstellen und beträchtlich schiefer sind als die des schwefelsauren Salzes. Die Zusammensetzung des kohlensauren Bleioxyds war Monnet im Jahre 1779 bekannt. Es hat den Demantglanz sehr vollkommen. Diese Species, künstlich bereitet, ist eine unter dem Namen Bleiweiss wohlbekannte Farbe. Sie wurde zuerst von Klaproth im Jahre 1802 analysirt. Das von ihm untersuchte Exemplar war von Lead Hills. Ich analysirte ein sehr schönes Exemplar von demselben Orte und fand, dass es reines kohlensaures Bleioxyd war, mit Ausnahme einer blossen Spur von Wasser.

3) *Schwefelsaures Bleioxyd mit Kupferoxyd (Cupreo-sulphate of lead).* — Diese Species von Bleierz wurde zuerst

von Sowerby beobachtet und ist, so viel ich weiss, bisher blos zu Lead Hills gefunden worden. Sie hat die Farbe der schönsten Exemplare von blauem kohlensaurem Kupferoxyd. Ihre Krystallform kommt der des schwefelsauren Bleioxyds sehr nahe.

Brooke analysirte einige Gran desselben und fand, dass es aus einem Atom schwefelsaurem Bleioxyd, einem Atom Kupferoxyd und einem Atom Wasser besteht. Durch Hrn. Brown's Güte erhielt ich ein Exemplar, das gross genug war, um es der Analyse unterwerfen zu können. Das specifische Gewicht war 5,2137. Ich erhielt

schwefelsaures Bleioxyd	74,8	oder 1 Atom
Kupferoxyd	19,7	oder 1 Atom
Wasser	5,5	oder 1¼ Atom
	100,0.	

Es ist daher eine Verbindung von einem Atom schwefelsaurem Bleioxyd und einem Atom Kupferoxydhydrat. Die blaue Farbe zeigt, dass das darin enthaltene Kupferoxyd mit Wasser verbunden ist.

4) *Kohlensaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Bleioxyd (Sulphato-carbonate of lead).* — Diese Species ist bisher, wenigstens so viel ich weiss, blos zu Lead Hills aufgefunden worden. Die Farbe ist gelblich oder grünlich-weiss. Sie ist gewöhnlich in scharfen vierseitigen Prismen krystallisirt. Brooke analysirte und beschrieb sie im Jahre 1820. Durch Herrn Brown's Güte erhielt ich eine hinreichende Menge derselben, um sie analysiren zu können. Ich fand das specifische Gewicht zu 6,3197, welches etwas geringer als das von Brooke angegebene ist. Meine Analyse stimmt sehr genau mit der von Brooke überein. Ich erhielt

kohlensaures Bleioxyd	46,04
schwefelsaures Bleioxyd	53,96
	100,00,

woraus sich ergiebt, dass es eine Verbindung von einem Atom kohlensaurem Bleioxyd und einem Atom schwefelsaurem Bleioxyd ist.

5) *Schwefelsaures Bleioxyd mit 3 Atomen kohlensaurem Bleioxyd (Sulphato-tricarbonate of lead).* — Diese Species ist auch Lead Hills eigenthümlich. Sie wurde zuerst von

Bournon beobachtet. Brooke beschrieb und analysirte sie im Jahre 1820. Durch Herrn Brown's Güte wurde ich in den Stand gesetzt, sie vor einigen Monaten zu analysiren. Das Mineral ist glänzend und die Farbe gelblich-weiss. Es kommt sowohl in Rhomboëdern als Prismen krystallisirt vor. Sein specifisches Gewicht beträgt nach meiner Untersuchung genau 6,000. Seine Bestandtheile waren

kohlensaures Bleioxyd	72,57	oder 3 Atome
schwefelsaures Bleioxyd	27,43	oder 1 Atom
	100,00.	

Dieses Resultat ist den früheren Analysen von Brooke und Stromeyer, welche dieses Mineral auch der Analyse unterwarfen, fast gleich.

6) *Phosphorsaures Bleioxyd.* — Diese Species kommt zu Lead Hills und Wanlock Head in beträchtlicher Menge vor und zeigt eine Mannigfaltigkeit von Farben, besonders Grün, Gelb und Braun. Es ist häufig in sechsseitigen Prismen krystallisirt, aber gewöhnlicher in diesen Gruben in blumenkohlartigen Vegetationen.

Es ist merkwürdig, dass phosphorsaures Bleioxyd noch niemals in der Natur gefunden worden ist, ausgenommen gemengt mit Chlorblei. Die Mengen sind etwas verschieden, im Durchschnitt aber kann man annehmen, dass auf acht Atome basisches phosphorsaures Bleioxyd (*subsesquiphosphate of lead*) ein Atom Chlorblei kommt. Gewöhnlich enthält es eine geringe Menge Eisenoxyd, wovon aller Wahrscheinlichkeit nach die Farbe des Minerals herrührt. Ich untersuchte fünf Exemplare dieses Minerals von Lead Hills. Die Menge Chlorblei betrug bei ihnen im Durchschnitt $10\frac{1}{4}$ Procent, die Menge Eisenoxydul $1\frac{1}{3}$ Procent. Das Uebrige war eine Verbindung von $1\frac{1}{2}$ Atom Bleioxyd und einem Atom Phosphorsäure.

Die Farbe dieser Exemplare war grasgrün, olivengrün, gelb und braun. Das specifische Gewicht betrug von 6,70016 bis 6,5781. Keins derselben enthielt phosphorsauren Kalk. Diess war auch der Fall mit den von Wöhler und Berthier analysirten Exemplaren, so wie mit den von Klaproth analysirten. Vor einigen Jahren aber machte Karl Kersten zu Freiberg eine Analyse von sieben Exemplaren phosphorsauren Bleies von verschiedenen Fundörtern bekannt,

von denen fünf phosphorsauren Kalk enthielten, dessen Menge bei den verschiedenen Exemplaren von 12 Procent bis 0,59 Procent betrug. Das specifische Gewicht der Exemplare, welche viel phosphorsauren Kalk enthalten, ist geringer als das der andern. Das, welches 12 Procent enthält, hat blos ein specifisches Gewicht von 5,092.

Vor einigen Monaten erhielt ich von Herrn Brown zwei Exemplare von phosphorsaurem Bleioxyd, deren Fundort Lead Hills war und die noch leichter waren als alle, die ich vorher gesehen hatte. Das erste Exemplar besass eine hell grünlich-gelbe Farbe, ein schiefriges Gefüge und hatte blos ein specifisches Gewicht von 5,366. Es enthielt nicht weniger als 15 Procent phosphorsauren Kalk.

Das andre Exemplar war dunkelgrün und bildete eine traubige Masse auf der Oberfläche der ersten Art. Sein specifisches Gewicht war 5,970 und es enthielt etwas mehr als neun Procent phosphorsauren Kalk.

Wegen der grossen Differenz in der Menge des phosphorsauren Kalkes schien er vielmehr mit dem phosphorsauren Bleioxyd mechanisch gemengt, als chemisch verbunden zu sein.

7) *Kohlensaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd (Cupreo-sulphato-carbonate of lead).* — Diess ist das seltenste aller Bleierze, welche zu Lead Hills vorkommen. Es hat eine schöne grüne Farbe, ganz wie die des Malachits, und kommt am häufigsten in Krystallen vor, deren Grundform nach Brooke ein gerades rhombisches Prisma mit Winkeln von 95° und 85° ist. Es wurde zuerst von Sowerby unter dem Namen grünes kohlensaures Kupferoxyd beobachtet. Brooke beschrieb und analysirte es zuerst im Jahre 1820.

Ich konnte blos 3,29 Gran dieses Minerals zur Analyse verwenden. Da aber die Analyse einfach ist und ich alle Vorsicht anwandte, auf die ich zur Vermeidung von Irrthümern nur denken konnte, so habe ich Grund zu glauben, dass das Resultat der Wahrheit ziemlich nahe kommt. Das specifische Gewicht war meinen Untersuchungen zufolge 5,000, das Exemplar war aber nicht ganz rein.

Aus 3,29 Gran erhielt ich

schwefelsaures Bleioxyd	1,74
kohlensaures Bleioxyd	1,05
Kupferoxyd	0,44
	3,23.

Die an dem ursprünglichen Gewichte fehlenden 0,06 Gr. waren fremdartige Substanz und Wasser.

Nach dieser Analyse würden 100 Theile des Erzes gegeben haben:

		Atome.	
schwefelsaures Bleioxyd	52,88	1,46	$1\frac{1}{2}$
kohlensaures Bleioxyd	31,91	1,00	1
Kupferoxyd	13,37	1,4	$1\frac{1}{2}$
fremdartige Substanz und Wasser	1,84		
	100,00.		

Brooke glaubt, dass das Kupfer in diesem Mineral als kohlensaures Kupferoxyd enthalten ist, aber das Resultat der eben angeführten Analyse verträgt sich durchaus nicht mit dieser Meinung. Indessen wäre grösserer Gewissheit wegen eine Wiederholung der Analyse mit einer grössern Menge des Minerals wünschenswerth.

8) *Phosphorsaures Bleioxyd mit chromsaurem Bleioxyd (Chromo-phosphate of lead).* — Dieses schöne Mineral kommt in der Grube von Wanlock Head in beträchtlicher Menge vor. Es hat eine schöne Orangefarbe, ohne die rothe Nüance, welche das chromsaure Bleioxyd charakterisirt. Es bildet oft blumenkohlartige Massen, kommt aber auch krystallisirt in sechsseitigen Prismen vor, welche die gewöhnliche charakteristische Krystallform des phosphorsauren Bleioxyds ausmachen. Ich überzeugte mich schon vor vielen Jahren, dass die schöne Orangefarbe, wodurch sich dieses Erz auszeichnet, von der Anwesenheit von ungefähr zwei Procent chromsaurem Bleioxyd herrührte. Das Uebrige war ein Gemenge von basisch-phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei, beinahe in denselben Verhältnissen wie bei den grünen Varietäten.

9) *Vanadinsaures Bleioxyd.* — Dieses sehr seltene Erz ist bisher blos in Mexico und zu Lead Hills gefunden worden. Es wurde im Jahre 1804 von Del Rio analysirt, welcher das Dasein eines neuen Metalles in demselben anzeigte. Dieser Angabe wurde von Collet-Descotils widersprochen, welcher behauptete, dass das, was Del Rio für ein neues Metall hielt,

Chrom wäre, und es findet auch zwischen Chrom und Vanadium eine grosse Aehnlichkeit statt.

Die in meinem Besitze befindlichen Exemplare erhielt ich vor mehreren Jahren von Herrn Doran, einem irländischen Mineralienhändler, der, wie er mir sagte, sie in einer alten verlassenen Bleigrube in der Grafschaft Wicklow in Irland fand. Es ist aber Grund vorhanden, zu glauben, dass er sich hierin irrte.

Seine Farbe ist hell braungelb und es ist, wie das phosphorsaure Bleioxyd, in sechsseitigen Prismen krystallisirt.

Mein Exemplar wurde vor einer Reihe von Jahren von meinem Neffen R. D. Thomson analysirt, welcher fand, dass es eine Verbindung von 1 Atom Chlorblei und fast 9 Atomen anderthalbvanadinsaurem Bleioxyd war.

Ausser diesen zehn Specien von Bleierz, welche zu Lead Hills oder Wanlock Head vorkommen, wird auch gediegenes Kupfer und Malachit, oder wasserhaltiges doppeltkohlensaures Kupferoxyd gefunden. Diess ist ein schönes grünfarbiges, oft krystallisirtes Mineral, und wenn grosse Exemplare vorkommen, wie die bekannten Erze aus Sibirien, so werden sie oft in Tafeln u. s. w. geschnitten.

Der Malachit von Lead Hills ist etwas dunkelgrün, das der Analyse unterworfene Exemplar war fast ganz rein.

Lead Hills enthält auch Exemplare von Zinkblende oder Schwefelzink. Bei weitem die schönsten Exemplare von wasserhaltigem kieselsaurem Zinkoxyd, welche ich gesehen habe, sind von Lead Hills. Sie bilden schöne weisse Krusten oder Platten. Sein specifisches Gewicht ist 3,1645 und seine durch Analyse bestimmten Bestandtheile sind

Kieselerde	23,2	1
Zinkoxyd	66,8	1,12
Wasser	10,8	0,82
	100,8,	

oder es ist ein einfaches Zinksilicat mit etwas weniger als 1 Atom Wasser. Es ist merkwürdig, dass bei allen bisher angestellten Analysen dieses Minerals das Wasser niemals ein Atom betrug. Bei der von Smithson angestellten betrug das Wasser blos $4\frac{1}{2}$ Procent. Nach Berzelius's Analyse im Jahre 1819 betrug es $7\frac{1}{2}$ Procent, und bei einer Analyse eines

Exemplares von Lead Hills betrug es 10,8 oder fast 11 Procent. Aller Wahrscheinlichkeit nach erleidet es beim Aufbewahren eine Art von Verwitterung und das Wasser machte in dem Erze ursprünglich genau ein Atom aus. Ist diese Annahme richtig, so muss das Wasser ursprünglich $13\frac{1}{2}$ Procent betragen.

Die Hügel von Kilpatrick, welche das Thal der Clyde von Stockey bis Dumbarton begrenzen, und auch die entsprechende, aber niedere Kette auf der Südseite des Thales bestehen aus verschiedenen Trappgesteinen, unter denen der mandelsteinartige ziemlich gemein ist. Letzterer ist voll mandelförmiger Höhlungen von verschiedener Grösse, die gewöhnlich mit krystallisirten Mineralien angefüllt sind, von denen viele, obgleich nicht alle, der schönen Gattung der Zeolithe angehören. Wir können daher die in diesen Bergen gefundenen Mineralien in zwei Reihen theilen: 1) die Zeolithe, welche so heissen, weil sie vor dem Löthrohre schäumen, indem diese Eigenschaft von der grossen Menge Wasser herrührt, die sie enthalten und die durch Hitze leicht ausgetrieben wird; 2) Mineralien fast ganz ohne Wasser, welche im Allgemeinen, wiewohl nicht in allen Fällen, in grösserer Menge als die Zeolithe vorkommen und oft als integrirender Theil der Substanz des Berges, in dem sie vorkommen, betrachtet werden können.

Die Zeolithe belaufen sich, mit Einschluss eines oder zweier Minerale, welche mit ihnen darin übereinstimmen, dass sie Wasser enthalten, so wie in der Art ihres Vorkommens, auf ungefähr funfzehn Species, und es giebt mehrere, welche diesen Bergen eigenthümlich sind, oder wenigstens bisher nirgendswo anders gefunden wurden. Ich will sie kurz durchgehen.

1) *Stellit.* — Diese Species ist bisher blos in der Spalte eines an den Ufern des grossen Canals etwas östlich von Kilsyth gelegenen Grünsteinfelsens beobachtet worden. Der Felsen wurde gesprengt und ein grosser Theil davon in unsere Nähe gebracht, um den Weg am Canale auszubessern. Mein Sohn beobachtete zufällig den Stellit, als wir an den Ufern des Canals spazieren gingen, und lenkte meine Aufmerksamkeit darauf.

Er ist schneeweiss und immer in Krystallen, welche wie Strahlen von mehreren Mittelpuncten ausgehen. Jeder Kreis

von Krystallen hängt fest am Gesteine. Die Krystallform lässt sich nicht leicht bestimmen wegen der geringen Grösse der Krystalle und der Unregelmässigkeit ihrer Form. Er ist etwas härter als Kalkspath und hat ein specifisches Gewicht von 2,612. Diess übertrifft das der Zeolithe im Allgemeinen, woraus sich ergiebt, dass er weniger Wasser als die meisten andern enthält. Er kommt aber mit den Zeolithen darin überein, dass er vor dem Löthrohre unter Aufbrausen zu einem Email schmilzt. Er besteht aus $4 Ca S_2 + Mg S_2 + Al S + 2\frac{1}{2}$ aq. nach meiner und R. D. Thomson's Analyse.

2) *Thomsonit.* — Dieses Mineral wurde mit den drei folgenden von Cronstedt unter dem Namen Zeolith in seiner Abhandlung zusammengeworfen, die in den Verhandlungen der Stockholmer Academie vom Jahre 1756 erschien. In seiner Mineralogie versuchte er den Zeolith in Species zu theilen, aber seine Beschreibungen waren zu unvollkommen, als dass darnach diese Mineralien erkannt werden könnten. Werner theilte nachher die Zeolithe in Nadelstein, strahligen Zeolith und blättrigen Zeolith. Hauy versuchte später eine genauere Eintheilung und theilte die Zeolithe in zwei Species, die er durch Mesotyp und Stilbit unterschied. Im Jahre 1817 stellten Fuchs und Gehlen eine genaue chemische Analyse einer Anzahl von Zeolithen an und zeigten, dass der Mesotyp von Hauy drei verschiedene Species enthält, welche sie durch die Namen Natrolit, Mesolit und Scolezit unterschieden. Im Jahre 1820 zeigte Brooke, ohne etwas von Fuchs's und Gehlen's Untersuchungen zu wissen, dass der Mesotyp von Hauy in drei verschiedene Species getheilt werden müsse, die er durch die Namen Mesotyp, Nadelstein und Thomsonit unterschied. Die ersten beiden von diesen machen den Natrolit und Scolezit von Fuchs und Gehlen aus, die dritte ist eine neue Species, welche Brooke zuerst beschrieb. Er zeigte, dass diese Mineralien hinsichtlich ihrer Krystallform und ihres specifischen Gewichtes verschieden sind, indem der Thomsonit am schwersten, der Natrolit oder Mesotyp am leichtesten ist.

Der Thomsonit ist ein schönes Mineral und sowohl in den Hügeln von Kilpatrick als denen auf der Südseite der Clyde reichlich vorhanden. Im reinen Zustande ist er schneeweiss. Seine Krystallform ist ein gerades rechtwinkliges Pris-

ma. Er besitzt Glasglanz und sein specifisches Gewicht ist etwa 2,37 nach Brooke, obwohl ich dasselbe zu 2,29 gefunden habe. Vor dem Löthrohre schwillt er auf. Er enthält ungefähr 13 Procent Wasser und besteht aus 3 Al S + Ca S + 2½ aq.

Es giebt eine merkwürdige Varietät, welche zu Ballimony im Norden von Irland vorkommt. Ihre Farbe ist braun und sie ist nicht krystallisirt. Ihr specifisches Gewicht ist blos 2,29, aber ihre chemische Analyse zeigt dieselbe Constitution wie der Thomsonit von Kilpatrick *).

Eine andre, alle Aufmerksamkeit verdienende Varietät kommt zu Port Rush vor. Sie bildet kleine Kugeln ungefähr von der Grösse einer Erbse in einem Mandelgestein. Diese Kügelchen bestehen aus Nadeln, welche von dem Mittelpuncte nach dem Umkreise laufen. Die Farbe ist weiss, mit einem geringen Stich in's Gelbe. Durchscheinend, Glasglanz. Specifisches Gewicht 2,366; etwas weicher als der gewöhnliche Thomsonit. Sie schäumt vor dem Löthrohre wie die andern Zeolithe. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Thomsonits, sie enthält aber weniger Thonerde und 6⅓ Procent Natron, die Menge von Wasser ist geringer. Setzen wir

Thomsonit 3 Ca S + 13 Al S + 10 aq, so ist das Mineral von Port Rush 3 Ca S + 12 Al S + NS + 8 aq.

Mein Sohn, der die chemische Analyse und die Beschreibung dieses Minerals vornahm, unterschied es durch den Namen Scoulerit, zu Ehren des D. Scouler, dessen Eifer und Fähigkeit die Mineralogie Irlands so viel zu verdanken hat.

3) *Natrolit.* — Dieses Mineral macht den Mesotyp von Brooke aus. Der Name Natrolit wurde zuerst einer gelben warzenförmigen Varietät von Högan nahe bei dem constanzer See gegeben, worin er nicht weniger als 6½ Procent Natron entdeckte. Im reinen Zustande ist er ganz weiss und seine Krystallform ist ein gerades rhombisches Prisma, das blos 1° 10′ von einem rechtwinkligen Prisma abweicht. Das Prisma wird gewöhnlich durch acht Flächen begrenzt, welche zwei vierseitige Prismen von verschiedener Neigung ausmachen.

---

*) Analysirt von R. D. Thomson.

Er enthält ungefähr $16\frac{1}{2}$ Procent Natron und $9\frac{1}{2}$ Procent Wasser. Die andern Bestandtheile sind Kieselerde und Thonerde.

Seine Zusammensetzung ist $3 Al S + N S_3 + 2$ aq.

Mesolit. — Natrolit im reinen Zustande, das heisst vollkommen frei von Kalk, kommt in dieser Gegend gewöhnlich nicht vor. Fast immer finden wir ein Gemenge von Natron und Kalk, welches den Mesolit von Fuchs und Gehlen ausmacht. Sie gaben ihm diesen Namen, weil sie ihn als Mittelglied zwischen dem Natrolit und dem Scolezit oder als eine Verbindung aus einem Antheile von Natrolit, verbunden mit einem Antheile von Scolezit, betrachteten.

Der Mesolit ist sowohl in dieser Gegend als auch in verschiedenen andern Theilen von Schottland reichlich zu finden, wo Trapp vorkommt. Man findet ihn in zwei verschiedenen Zuständen.

In vierseitigen, gemeiniglich so fest mit einander verbundenen Prismen, dass man sie nicht leicht trennen kann. Schöne Exemplare dieser Varietät werden jetzt zu Bishoptown in Renfrewshire gefunden, wo ein Hügel jetzt durchbrochen wird zu einem Tunnel für die Eisenbahn von Greenock und Glasgow. Diese Varietät kommt dem Natrolit sehr nahe, da sie blos $1\frac{1}{2}$ Procent Kalk, aber $13\frac{1}{3}$ Procent Natron und eine geringe Menge von Kali enthält. Wenn der Natrolit ist

$$3 Al S + NS + 2 aq,$$

so ist diese Varietät

$$3 Al S + (\tfrac{30}{36} N + \tfrac{1}{36} K + \tfrac{5}{36} Ca) S_3 + 2 aq.$$

Ihr specifisches Gewicht ist 2,1365.

Die andre Varietät bildet Adern in dem Gesteine. Sie ist viel weicher, hat ein blättriges Gefüge und ein specifisches Gewicht von 2,212.

Sie enthält $6\frac{1}{2}$ Procent Natron und 3 Procent Kalk, so dass die Atome des Natrons fast zweimal so zahlreich sind als die des Kalkes. In andrer Hinsicht kommt ihre Constitution der andern Varietät sehr nahe.

4) *Scolezit.* — Diess ist das Mineral, welches Werner Nadelzeolith nannte. Es kommt oft in langen haarförmigen biegsamen Nadeln vor, zuweilen in längern und dickern Nadeln, die unregelmässig durchflochten sind. Zuweilen hangen die

Nadeln fest an einander, so dass sie ihm ein splitteriges Aussehen geben. In diesem Zustande ist es härter als Kalkspath, während die haarförmige Varietät ganz weich ist. In einigen Exemplaren ist der Theil im Mittelpuncte hart und splitterig, während der äussere Theil ganz weich und zerreiblich ist. Ich vermuthete natürlich, dass diese Zerreiblichkeit von dem Verluste eines Theiles Wasser herrühre, aber nach Untersuchung einiger merkwürdiger Exemplare dieser Art, die sich in meinem Besitze befanden, ergab sich, dass der zerreibliche Theil mehr Wasser enthielt als der harte und splitterige.

Die Krystallform des Scolezits ist dieselbe wie die des Natrolits, ein gerades rhombisches Prisma. Der stumpfe Winkel ist 10′ grösser als beim Natrolit, indem er 91° 20′ beträgt, während der des Natrolits 91° 10′ ist.

Der Scolezit unterscheidet sich vom Natrolit dadurch, dass das Natron durch Kalk ersetzt ist. Er enthält auch mehr Wasser. Seine Zusammensetzung ist

$$3\,AlS + CaS_3 + 3\,aq.$$

Beachtungswerth ist, dass, obwohl bei einigen Exemplaren der weiche haarförmige Theil dieses Minerals eine Fortsetzung der Fasern des splitterigen Theiles im Mittelpuncte zu sein scheint, doch die Zusammensetzung dieser beiden Theile nicht dieselbe ist.

Ich analysirte ein merkwürdiges Exemplar dieser Art vom Riesenweg. Das Resultat war folgendes:

Kieselerde	48,88	46,0
Thonerde	26,36	27,6
Kalk mit einer Spur von Eisen	7,64	15,2
Magnesia	2,46	—
Natron	4,20	—
Wasser	12,32	14,35
	101,86	103,15.

Der Unterschied wird sich am besten aus folgenden Formeln ergeben:

Splitteriger Theil im Mittelpuncte

$$12\,AlS_{1\frac{1}{2}} + 2\,CaS_{1\frac{1}{2}} + MgS_{1\frac{1}{2}} + NS_{1\frac{1}{2}} + 11\,aq.$$

Weicher äusserer Theil

$$12\,AlS_{1\frac{1}{2}} + 4\,CaS_{1\frac{1}{2}} + 13\,aq.$$

5) *Glottalit.* — Das Exemplar dieses Minerals, welches ich besitze, ist, glaube ich, von den Hügeln hinter Port Glasgow. Wenigstens vernahm ich es so von Herrn Clachers, von dem ich es erhielt. Das Exemplar ist das einzige. Er ist weiss, dem Anscheine nach in Octaëdern krystallisirt, hat Glasglanz, ist durchscheinend, härter als Kalkspath und hat ein specifisches Gewicht von 2,181. Er enthält $21^1/_4$ Procent Wasser. Seine Bestandtheile sind $Ca\,S + Al\,S_1\frac{1}{2} + 3aq$.

6) *Laumonit.* — Dieses Mineral wurde zufällig in den Hügeln von Kilpatrick gefunden, es wurden aber kürzlich bei Bishoptown beim Graben des Tunnels für die Eisenbahn schöne Exemplare aufgefunden.

Seine Farbe ist weiss, gewöhnlich mit einem Stich in's Rothe. Er enthält $16^1/_2$ Procent Wasser, welches er beim Aussetzen an die Luft von selbst verliert, worauf er zu Pulver zerfällt, wenn er nicht mit Gummi überzogen wird.

Er ist gewöhnlich krystallisirt und seine ursprüngliche Krystallform ist ein schiefes rhombisches Prisma. Die spitzen Winkel des Prisma betragen 84° 30′ und die Grundfläche des Prisma bildet mit den Seitenflächen Winkel von 114° 54′ und 65° 6′. Sein specifisches Gewicht ist 2,361 und er ist härter als Kalkspath.

Seine Zusammensetzung ist $3\,Al\,S_2 + Ca\,S_2 + 5\,aq$. Der einzige Unterschied, den ich bei dem Laumonit von Bishoptown gefunden habe, ist die Anwesenheit von 2 Procent Magnesia darin. Weder Leopold Gmelin, noch Vogel, noch Dufresnoy, welche dieses Mineral analysirten, geben Magnesia als einen Bestandtheil an. Ich wurde in Folge des beträchtlichen Verlustes, der in meiner Analyse vorkam, veranlasst, eine Prüfung auf dieselbe anzustellen. Vogel giebt $2^1/_2$ Procent Kohlensäure. Er muss diess blos angegeben haben, um das Fehlende in seiner Analyse zu ergänzen. Man dürfte sich gar nicht wundern, wenn sein Exemplar, wie das meinige, Magnesia enthalten hätte.

7) *Chabazit.* — Dieser Name wurde von Box d'Antic unserm Minerale gegeben. Das griechische Wort χαβάζιος kommt in einem dem Orpheus zugeschriebenen Gedichte vor, worin zwanzig Arten von Steinen wegen ihrer medicinischen Eigenschaften gepriesen werden, aber ohne dass eine Beschreibung

beigefügt wäre. Der letzte unter den zwanzig ist χαβάζιος. Der Chabazit kommt in dieser Gegend ziemlich häufig vor, besonders um Kilmacolm. Er ist immer in Rhomboëdern, welche dem Cubus nahe kommen, indem die stumpfen Winkel 94° 56′ betragen. Er ist gewöhnlich durchsichtig und hat Glasglanz. Das specifische Gewicht der rhomboëdrischen Krystalle ist von 2,076 bis 2,088. Seine Bestandtheile sind:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	49,20	24,6	
Thonerde	17,91	7,96	
Kalk	9,64	2,75	11,03.
Kali	1,92	0,32	
Wasser	20,41	18,14	
	99,08.		

$$3\,Al\,S_2 + Ca\,S_3 + 6\,aq.$$

Es giebt noch eine andre Varietät von Chabazit, welche hier niemals vorkommt, aber im nördlichen Irland sehr häufig ist. Die Krystallform ist niemals rhomboëdrisch, sondern eine eigenthümliche Gestalt, von der man sich blos durch Untersuchung eine Vorstellung machen kann. Die primären Flächen sind fast alle verborgen, jedoch lässt er sich leicht in der Richtung der primären Flächen spalten und giebt ein der ursprünglichen Krystallform ähnliches Rhomboëder.

Diese Varietät unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Chabazit dieser Gegend sowohl hinsichtlich ihres specifischen Gewichtes, als auch ihrer Zusammensetzung. Ihr specifisches Gewicht ist 2,472.

Ihre Bestandtheile (der Varietät von Port Rush) sind

Kieselerde	48,988	24,49	
Thonerde	19,774	8,8	3
Natron	6,066	1,51	1
Kalk	4,068	1,16	
Eisenoxydul	0,404		
Wasser	20,700		6
	100,000.		

Hier ist die Zusammensetzung dieselbe wie bei der rhomboëdrischen Varietät, ausgenommen, dass ein beträchtlicher Theil Kalk durch Natron ersetzt wird. In einem von Berzelius analysirten Exemplare von Oberstein war gar kein Kalk,

sondern blos Natron. Hieraus erhellt, dass der Chabazit, wie der Mesotyp, sich in drei Specien oder Varietäten theilen lässt. Die erste oder der rhomboëdrische Chabazit ist eine wasserhaltige Verbindung von Thonerde-Bisilicat und Kalk-Trisilicat. In der zweiten Varietät wird das Kalk-Trisilicat durch Natron-Trisilicat ersetzt, und die Exemplare von Port Rush enthalten sowohl Kalk-Trisilicat als Natron-Trisilicat, indem sie dem Mesolit analog sind.

Ich glaube, man wird endlich finden, dass jede Modification in der Krystallform entweder durch einen Unterschied in der Zusammensetzung, oder durch die Wirkung einer eigenthümlichen fremdartigen Substanz während des Krystallisirens veranlasst wird.

Es verdient noch erwähnt zu werden, dass ein rothgefärbter Chabazit zu Kilmacolm vorkommt. Seine Charaktere entsprechen denen des gewöhnlichen Chabazits, und seine Bestandtheile sind dieselben, ausgenommen, dass er 2,75 Eisenoxyd enthält, wovon ohne Zweifel seine rothe Farbe herrührt.

Aber vor ungefähr zwei Monaten erhielt ich von den Herren Jackson und Alger zu Neuyork (welche als die Verfasser einer interessanten und schätzbaren Abhandlung über die Geologie von Neuschottland wohl bekannt sind) das Exemplar eines Minerals, das sie Acadiolit oder gelben Chabazit genannt haben. Es ist in Krystallen, welche die gewöhnliche Krystallform des Chabazits besitzen, und seine andern Eigenschaften (mit Ausnahme der Farbe) sind dieselben wie die des gewöhnlichen Chabazits. Sein specifisches Gewicht ist 2,0202. Es enthält aber etwas mehr Kieselerde und weniger Thonerde als der gewöhnliche Chabazit, und es wurden darin 2,4 Procent Eisenoxyd gefunden, wovon ohne Zweifel seine Farbe herrührt. Es enthält weder Kali noch Natron, sondern blos 11,6 Procent Kalk. Die Formel für seine Zusammensetzung ist:

$2\,Al\,S_3 + Ca\,S_2 + 6\,aq$; die des gewöhnlichen Chabazits

$2\frac{1}{2}\,Al\,S_2 + Ca\,S_3 + 6\,aq$.

Der Mangel an Thonerde in dem Acadiolit, welcher sich auf 5,5 Procent beläuft, ist die Ursache, warum ich ihn nicht unter die gewöhnliche Formel des Chabazits bringe. Aber die Formel, die er giebt, ist einfacher, und man wird endlich noch finden, dass dieselbe dem reinem Chabazit zukommt.

8) *Analcim.* — Dieses Mineral, welches Werner Cubizit nannte, wurde zuerst von Dolomieu beobachtet. Es kommt in den Hügeln von Kilpatrick in ziemlich reichlicher Menge vor. In diesen Hügeln ist es weiss und durchscheinend, aber auf dem Riesendamme in Irland werden durchsichtige Krystalle desselben gefunden. Es ist krystallisirt in Cuben, deren Ecken gewöhnlich durch drei Flächen ersetzt werden. Bei den meisten Krystallen sind diese Flächen so sehr vergrössert, dass dadurch die primären Flächen verschwinden. Der Krystall ist alsdann eine unvollkommene Kugel, welche von vierundzwanzig gleichen trapezförmigen Ebenen begrenzt wird. Diese Figur ist den Mineralogen unter dem Namen des Leucitoëders wohl bekannt.

Es ist nur ein unvollkommener Zeolith, jedoch schmilzt es vor dem Löthrohre ohne Aufwallen und ist, wie die andern Zeolithe, in Salzsäure löslich. Seine Bestandtheile sind Kieselerde, Thonerde, Natron und Wasser.

		Sauerstoff.		Atome.
Kieselerde	55,36	27,68		
Thonerde	23,00	10,22	13,77	2,8
Natron	14,19	3,55		1
Wasser	8,08	7,18		
	100,63.			

$$3\,Al\,S_2 + NS_2 + 2\,aq.$$

Die durchscheinenden und durchsichtigen Analcime haben dieselbe Zusammensetzung.

9) *Cluthalit.* — Ich habe diesen Namen einem Mineral gegeben, welches in den Hügeln von Kilpatrick nahe bei Dumbarton vorkommt und grosse Knoten in dem Mandelgesteine dieser Gegend bildet.

Seine Farbe ist fleischroth. Er bildet eine Zusammenhäufung unvollkommener Krystalle, welche dem Anscheine nach rechtwinklige Prismen sind. Er ist fast undurchsichtig, hat Glasglanz, ist härter als Kalkspath, und sein specifisches Gewicht ist 2,166.

Seine Zusammensetzung hat eine gewisse Analogie mit dem Analcim, indem die Thonerde zum Theil durch Magnesia und das Natron durch Eisenoxyd ersetzt wird.

Kieselerde	51,266	9,35
Thonerde	23,560	4
Magnesia	1,233	
Natron	5,130	1
Eisenoxyd	7,306	
Wasser	10,558	3,43
	99,053.	

$$4(Al + Mg) S_2 + (SN) S_2 + 3 aq.$$

Er enthält aber noch ein additionelles Atom Thonerde-Bisilicat und Wasser.

10) *Stilbit* und *Heulandit.* — Diese zwei Specien werden in grosser Menge in den Hügeln von Kilpatrick und zu Carberry in dem Thale gefunden, welches die Hügel von Campsie von denen von Kilpatrick scheidet. Sie besitzen immer, oder fast immer, eine dunkel fleischrothe Farbe, sind im Allgemeinen krystallisirt, obwohl selten in sehr regelmässigen Formen. Diese beiden Specien wurden zuerst von Werner von einander unterschieden, welcher den Stilbit Strahlzeolith und den Heulandit Blätterzeolith nannte. Hauy vereinigte beide unter dem Namen Stilbit, Brooke gab den Unterschied zwischen ihnen im Jahre 1822 an und liess den von Hauy gegebenen Namen der einen der beiden Specien, während die andre zu Ehren des Herrn Heuland zu London Heulandit genannt wurde. Es ist übel, dass die Namen nicht gegen einander umgetauscht worden sind. Der Name Stilbit (von dem griechischen Worte *στίλβειν*, glänzen) wurde von Hauy dem Minerale wegen seines grossen Glanzes gegeben. Nun hat aber die Grundfläche des Prisma beim Heulandit einen weit grössern Glanz als beim Stilbit, da sie perlmutterglänzend ist. Bei den Exemplaren aus dieser Gegend ist der Glanz nicht so gross wie bei denen von den Faröerinseln, welche weiss sind und einen vollkommenen Perlmutterglanz besitzen.

Die Bestandtheile dieser beiden Mineralien sind Kieselerde, Thonerde, Kalk und Wasser.

Der Heulandit enthält die meiste Kieselerde und das wenigste Wasser.

Der Stilbit ist $2 Al S_3 + Ca S_2 + 5 aq$,

der Heulandit $3\frac{1}{2} Al S_3 + Ca S_3 + 6 aq$.

11) Der einzige andre Zeolith, welcher in einiger Menge in den Hügeln von Kilpatrick vorkommt, ist der Harmotom. Er wurde schon frühzeitig von den Mineralogen unter dem Namen Kreuzstein angeführt, wegen der merkwürdigen Weise, in der die Krystalle oft einander durchkreuzen. Diese Form ist bei dem Harmotom von den Hügeln von Kilpatrick nicht gewönnlich. Gewöhnlich ist er in geraden rechtwinkligen Prismen krystallisirt. Aber die gewöhnliche Modification ist eine am Ende befindliche vierseitige Pyramide, welche aus Flächen besteht, durch welche die körperlichen Winkel der Grundfläche des Prisma ersetzt werden.

Der Harmotom sollte in drei verschiedene Species eingetheilt werden, welche durch die Namen Harmotom, Philipsit und Morvenit unterschieden werden könnten. Blos die erste dieser Varietäten kommt in unsrer Gegend vor; aber die erste und dritte kommen häufig zu Strontian vor. Die zweite oder der Philipsit ist in Sicilien und an andern Orten beobachtet worden. Die erste ist eine Verbindung von Kieselerde, Thonerde, Baryt und Wasser, die zweite von Kieselerde, Thonerde, Kalk und Wasser, und bei der dritten weichen die Bestandtheilsverhältnisse bedeutend von denen der zweiten Species ab.

Der Harmotom ist $2\frac{1}{2}\,Al\,S_3 + Ba\,S_1\frac{1}{2} + 4\,aq$.

Der Philipsit ist $3\,Al\,S_2 + (\frac{2}{3}\,Ca + \frac{1}{3}\,K)\,S_2 + 5\,aq$.

Der Morvenit ist $5\,Al\,S_4 + Ca\,S_4 + 11\,aq$.

12) Diess sind alle Mineralien in der Gegend von Glasgow, welche der Familie der Zeolithe angehören. Sie enthalten alle Wasser als wesentlichen Bestandtheil. Sie schäumen alle vor dem Löthrohre und sind alle in Salzsäure löslich. Da sie Höhlungen im Mandelstein ausfüllen, so hat man Grund zu vermuthen, dass sie in diesen Höhlungen abgesetzt wurden, nachdem der Trapp seine gegenwärtige Gestalt angenommen hatte. Es giebt noch ein andres auf dieselbe Weise vorkommendes Mineral, welches Wasser als einen Bestandtheil enthält und in Salzsäure löslich ist. Ich meine das zweifach-wasserhaltige Eisenoxyd, welches im Trapp bei Gourock gefunden wird.

Es hat eine röthlichbraune Farbe und besteht aus sehr schönen Nadeln. Aber zu St. Just in Cornwallis kommt es in Krystallen vor, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Es hat unvollkommnen Metallglanz, ist härter als Apatit

und besitzt ein specifisches Gewicht von 4,375. Seine Bestandtheile sind

2 Atome Eisenoxyd 10
1 Atom Wasser 1,25.

Kohlensaure Magnesia ist kürzlich auch zu Bishoptown gefunden worden. Ich habe nicht erfahren, ob sie in irgend einem andern Theile von Grossbritannien gefunden worden ist. Sie kommt in reichlicher Menge in Hindostan und zu Hoboken in New Jersey, an beiden Orten im Serpentin vor. Vor ungefähr zwei Jahren erhielt ich eine grosse Menge sehr reiner Exemplare von Madras.

Es giebt zwanzig andre Mineralspecien, welche in dieser Gegend im Trapp vorkommen, einige von ihnen als Adern, andre als einer der Bestandtheile der Felsarten. Die Adern enthalten oft Wasser als Bestandtheil, wiewohl nicht immer. Aber diejenigen Mineralien, welche die Bestandtheile von Felsarten ausmachen, haben kein Wasser.

Als Adern haben wir schwefelsauren Baryt, Kalkspath, faserigen schwefelsauren Kalk, Arragonit, Wollastonit und Prasolit.

1) Schöne Exemplare von Arragonit werden zu Lead Hills gefunden.

2) Der Name Wollastonit ist von Hauy dem Kalk-Bisilicat, dem Tafelspath von Werner gegeben worden. Da aber dieser neue Name nicht allgemein angenommen worden und da die Mineralogie dem Dr. Wollaston sehr viel zu verdanken hat, so habe ich seinen Namen einem Mineral gegeben, welches in beträchtlicher Menge in den Adern eines Grünsteinfelsens bei Kilsyth, nicht weit vom grossen Canale, gefunden worden ist und das Lord Greenock auch bei Edinburgh gefunden hat.

Es ist weiss, hat ein faseriges Gefüge und die Fasern bilden Büschel, die von einem Mittelpuncte auslaufen. Glanz seidenartig; durchscheinend an den Kanten; weicher als Kalkspath. Specifisches Gewicht 2,850.

Es besteht aus Kieselerde, Kalk und Natron, nebst ein wenig Magnesia. Schlagen wir die Magnesia zu dem Natron, so ist es zusammengesetzt aus

3 Atomen Kalk-Bisilicat
1 Atom Natron-Trisilicat.
$3 Ca S_2 + NS_3$ *).

3) *Prasolit.* — Diesen Namen habe ich einem Mineral gegeben, welches in den Hügeln von Kilpatrick vorkommt, indem s eine Ader von ungefähr einem Zolle in der Dicke bildet. s wurde mir von einem meiner Schüler vor ungefähr zwei ahren gebracht, welcher wissen wollte, was für ein Mineral s wäre. Nach seinem Aussehen erklärte ich es für gewöhnchen schwefelsauren Kalk. Da ich es aber genauer unterichte, fand ich, dass ich mich geirrt hatte und dass es in er That eine neue den Zeolithen verwandte Mineralspecies ausachte, da es nicht weniger als 18 Procent Wasser enthielt.

Seine Farbe ist lauchgrün, und es ist so weich wie veneanischer Talk, da es den Selenit nicht ritzt. Sein specifisches ewicht ist 2,311. Es besteht aus Fasern, welche sehr locker asammenhangen, da es zwischen den Fingern zu Pulver zeröckelt werden kann.

Seine Bestandtheile ausser Wasser sind Kieselerde, Magnea, Eisenoxyd und Thonerde, wahrscheinlich auch Natron. eine Zusammensetzung lässt sich auf folgende Weise darellen:

$9 Mg S_1 \frac{1}{2} + 4 f S_1 \frac{1}{2} + 3 Al S_1 \frac{1}{2} + 18 aq$, oder
$3(\frac{3}{4} Mg + \frac{1}{4} Al) S_1 \frac{1}{2} + f S_1 \frac{1}{2} + 4\frac{1}{2} aq$.

lussspath wird spärlich in cubischen Krystallen bei Gourock efunden.

Prehnit kommt in so ausserordentlich reichlicher Menge or, dass einmal ein ganzer Karren voll nach Glasgow geacht wurde.

Ich erwähne noch den Labrador, welcher einen Bestandeil einer besondern Grünsteinart ausmacht. Er ist durch den influss des Wetters weiss geworden, während der andre Beandtheil, die Hornblende, noch ihre dunkle Farbe zeigt.

Der Labrador ist von dunkel-rauchgrauer Farbe. Er unrscheidet sich bekanntlich vom Albit durch seinen Kalkgehalt id die geringere Menge der Kieselerde.

*) Analysirt von mir und R. D. Thomson.

Ich übergehe die allgemeiner vorkommenden Mineralien und erwähne zum Schluss noch zwei Mineralien, welche, wie ich glaube, unsrer Gegend eigenthümlich sind und deshalb eine Beschreibung verdienen. Diese sind der Quarz von Kilpatrick und das Schwefelcadmium oder der Greenockit.

1) *Kilpatrickquarz.* — Diese Varietät des Quarzes findet sich in den Mandelsteinen der Hügel von Kilpatrick. Er ist weiss und durchscheinend und bildet Kugeln von der Grösse einer Haselnuss, welche reichlich mit Stilbit und Kalkspath gemengt sind. Diese Kugeln bestehen aus einem Aggregate von Krystallen, deren Enden sich als vierseitige Prismen erkennen lassen. Die Härte ist die des gewöhnlichen Quarzes, aber das specifische Gewicht ist 2,525, während das des gemeinen Quarzes 2,690 ist. Er enthält 2 Procent Wasser nach der Analyse von R. D. Thomson, so wie eine Spur von Schwefelsäure, während der gemeine Quarz wasserfrei ist. Diese Verschiedenheiten scheinen zu beweisen, dass das Mineral eine besondre Species von Quarz ausmacht. Dasselbe Mineral findet sich in den Gebirgen von Neuschottland, welche denen in der Nachbarschaft von Glasgow sehr ähnlich sind.

2) *Schwefelcadmium.* — Dieses Mineral kommt mit Prehnit in einem Mandelsteine bei Bishoptown im Renfrewshire vor. Es ist auch zu Cochnoburn auf der Nordseite der Clyde gesehen worden. Es wurde von den Mineralienhändlern der Gegend für Blende gehalten. Lord Greenock untersuchte es im Sommer 1840 und zeigte dem Professor Jameson, dass es keine Blende sein könne. Connel unterwarf es der Analyse und fand, dass es reines Schwefelcadmium sei. Es krystallisirt in sechsseitigen Pyramiden, deren Enden zuweilen durch eine spitzigere Pyramide ersetzt sind. Einige Krystalle zeigen ein sechsseitiges Prisma.

Durchscheinend bis durchsichtig.

Glasglanz, zuweilen fast Demantglanz.

Härte ungefähr 2,75.

Specifisches Gewicht 4,534, aber das Exemplar war nicht ganz rein. Connel giebt das specifische Gewicht zu 4,840 an. Bei der Analyse erhielt ich:

		Atom.
Schwefel	22,4 oder	1,09
Cadmium	77,6 oder	1
	100,0.	

Diess stimmt sehr nahe mit Connel's Analyse überein, welcher erhielt:

Schwefel	22,56
Cadmium	77,30.

Professor Jameson hat das Mineral zu Ehren des Lord Greenock, welcher es entdeckte, mit dem Namen Greenockit belegt.

LXXV.

Ueber die Schweissbarkeit der Metalle und die Damascirung von Gold und Silber.

Von

J. FOURNET.

(Annales de Chim. et de Phys. December 1840. p. 435.)

Es herrscht das Vorurtheil in der Chemie, dass unter allen Metallen nur das Eisen und das Platin sich ohne vorgängige Schmelzung schweissen lassen. Wenn man jedoch sieht, wie zwei vollkommen polirte Bleiplatten durch blossen Druck so fest an einander hangen, dass, ungeachtet der Unvollkommenheit der Berührung, ein Gewicht von mehreren Pfunden erforderlich ist, um sie von einander zu trennen, und dass nach dieser Trennung die Oberflächen wirklich aufgerissen sind, so ist es klar, dass man das Blei zu den schweissbaren Metallen rechnen muss, jedoch mit dem einzigen Unterschiede, dass es, statt eine mehr oder minder hohe Temperatur zu erfordern, schon unter den gewöhnlichen Umständen die zum Schweissen hinreichende Weichheit besitzt.

Diese letztere Betrachtung liess mich voraussehen, dass es gelingen werde, verschiedenen metallischen Pulvern ohne vorgängige Schmelzung vollkommene Dehnbarkeit und Cohäsion zu geben. Ich nahm jedoch die spröden und zerbrechlichen Metalle davon aus, denn das Schlagen des Hammers und der Druck zerstören ihren Zusammenhang, statt ihn zu vermehren. Indessen liessen sich vielleicht Umstände auffinden, welche der Cohäsion einiger

von ihnen günstig sind, da z. B. das Zink sich bei einer dem Siedepuncte des Wassers nahen Temperatur sehr gut durch das Zieheisen ausstrecken lässt und ich zufällig einmal sehr reines und sehr streckbares Wismuth durch eine Art von Schmelzung erhielt, indem ich die theilweise Schwefelung einer Masse dieses Metalles vornahm. Trügt mich mein Gedächtniss nicht, so ist Chaudet durch ein andres Verfahren zu demselben Resultate gelangt.

Offenbar muss man auch bei diesen Operationen es vermeiden, dass sich fremdartiger Staub zwischen das zu schweissende Metall legt, weil derselbe die Annäherung der Molecüle hindert. Man muss daher die Bildung von Oxyden, welche dieselbe Wirkung, wie der Staub, haben, dabei zu vermeiden suchen. Das Eisen lässt sich z. B. schweissen, weil es, ohne zu schmelzen, eine starke Weissglühhitze ertragen kann, wodurch das Schmelzen des Oxyds von dem Hammerschlage bewirkt wird, der durch die Schläge des Hammers von der in Berührung gebrachten Oberfläche sich ablöst. Aus dem entgegengesetzten Grunde zeigt dasselbe Eisen, wenn es blos ausgewalzt wird und einen Theil seines Oxyds im Innern seiner Poren zurückhält, oft nur ein Bündel Fasern ohne innige Vereinigung, zwischen denen man durch die Loupe einen grauen Staub erkennen kann, der nichts als Oxyd ist und durch dessen Anwesenheit der Zusammenhang des Ganzen gestört wird.

Diess vorausgesetzt, behandelte ich zuerst Silberpulver, welches ich aus dem Chlorür durch Schwefelsäure und Zink erhalten hatte. Dieses Pulver wurde in einen Tiegel gebracht und blos ausgeglüht, wodurch die Molecüle hinreichend einander nahe gebracht wurden, so dass sie sehr schwache Schläge mit dem Hammer ertragen konnten, ohne dass Risse entstanden. Nachdem ich zuerst diese Vorsichtsmaassregel getroffen hatte, erhitzte ich die Masse von Neuem und hämmerte sie wiederum und so fort, so dass ich nach einigen Operationen eine vollkommen zähe, streckbare und gleichartige Stange erhielt, welche ich auswalzte und woraus ich ein Gefäss austreiben liess, dessen Politur vollkommene Gleichartigkeit bewies. Diese Behandlung ist, wie man sieht, ganz dieselbe wie beim Platin.

Ich versuchte nachher das durch die Quartscheidung mittelst Salpetersäure als Pulver erhaltene Gold. Die Resultate waren ganz dieselben wie beim Silber.

Das Kupfer musste sich ganz auf dieselbe Weise verhalten, wenn es mir gelang, die Bildung von Oxyd zu verhindern, und ich stellte den Versuch mit Kupferpulver an, welches ich durch Reduction des Kupferoxyds vermittelst eines Stromes Wasserstoffgas erhalten hatte. Jedoch fand ich dabei grosse Schwierigkeiten wegen der Leichtigkeit, mit der sich Spuren von Oxydul selbst unter einer Decke von Kohlen zeigen. Folgendes Verfahren ist mir am besten gelungen. Ich nahm aus der Reductionsröhre ein kaum zusammenhangendes Klümpchen von der Grösse einer Haselnuss, tränkte dieses mit Oel, erhitzte es schnell vor dem Löthrohre bis zum Rothglühen und hämmerte es nachher mit der grössten Vorsicht. Ich tränkte es von Neuem mit Oel und so fort, so dass mir endlich nach einem beträchtlichen Verluste ein kleines Prisma von rothem streckbaren Kupfer zurückblieb, das ich nachher schmieden und wie das Gold und Silber auswalzen konnte *).

Offenbar würde das Nickeloxyd, welches durch das geringste Zusammentreffen mit Kohlendämpfen reducirt wird und das durch die reducirende Flamme des Löthrohres augenblicklich als metallisches Pulver niederfällt, selbst mitten im Borax sich wie die vorher erwähnten Metalle verhalten, und es würde möglich sein, auf solche Weise Platten dieses schwer schmelzbaren Metalles darzustellen.

Wie dem auch sei, so ersahe ich aus dem leichten Gelingen meiner Versuche mit Gold und Silber die Möglichkeit, eine Damascirung aus diesen beiden Metallen zu erhalten, welche man durch Schmelzen nicht erlangen kann. Zu diesem

*) Hr. Hofrath Osann zu Würzburg hat die Eigenschaft des durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhaltenen fein zertheilten Kupfers, sich zusammenschweissen zu lassen, bereits seit geraumer Zeit benutzt, um Abdrücke von Medaillen u. s. w. aus metallischem Kupfer herzustellen, die wenig zu wünschen übrig lassen, aber allerdings nicht die vollkommen metallisch glänzende Oberfläche wie die auf galvanischem Wege erhaltenen Copien besitzen. Der Erfinder wird sein Verfahren nächstens ausführlich veröffentlichen.
D. Red.

Zwecke brachte ich abwechselnd in einen Tiegel Schichten von Goldpulver und Silberpulver, und die Operation gelang mir nach Wunsch, indem ich dasselbe Verfahren wie bei den einzelnen Metallen anwandte. Die unvollkommene Methode aber, welche ich angegeben habe, ist natürlich grosser Vervollkommnungen fähig. Man könnte z. B. mit Hülfe einer hydraulischen Presse eine Platte von Silberpulver bilden, die hinreichend fest ist, um zusammenzuhalten. Diese Platte könnte ausgeschnitten und die leeren Räume mit ebenfalls zusammenhangendem Goldpulver ausgefüllt werden. Es würde dadurch eine Art von ausgelegter Arbeit entstehen, welche durch Ausglühen, sodann durch Hämmern und so fort verdichtet werden könnte, bis die Masse metallische Dichtigkeit und Zusammenhang erhalten hätte. Man begreift leicht, dass es bei dieser Bereitung wesentlich sein würde, die Zusammenziehbarkeit der Metalle zu berücksichtigen, sonst erfolgen Trennungen und folglich Risse. Uebrigens darf man sich um einige geringe Risse, die im Anfange der Operationen sich zeigen könnten, nicht eben sehr kümmern, denn die Erfahrung hat mich gelehrt, dass sie endlich durch die Wirkung des Hammers und die Annäherung der Molecüle verschwinden. Man könnte auf diese Weise Lettern, Sinnbilder, marmorirte Arbeit, kurz mit Gold überzogene oder in eine Silberplatte oder umgekehrt damascirte Muster erhalten. Es wäre auch möglich, das Gold über das Silber zu legen und durch dieses Verfahren direct eine Vergoldung zu erhalten, die so dick, als man wünschte, und dauerhafter wäre, als das im Feuer vergoldete oder blos belegte Silber.

Die Damascirung könnte dadurch noch mannigfaltiger gemacht werden, dass man die goldene und silberne Oberfläche polirte, oder dass man entweder blos dem Silber durch Scheidewasser, oder dem Golde einen matten Glanz gäbe, indem man auf seine Oberfläche Quecksilber brächte, das man nachher durch Verdampfen entfernen könnte. Auch liessen sich die Resultate noch modificiren und man könnte Färbung durch Nielliren des Silbers erzeugen. Diese Operation ist mir sehr gut dadurch gelungen, dass ich die Oberfläche einer Silberplatte mit Schwefelwasserstoff - Ammoniak überzog und das Ganze in einer Muffel einer solchen Hitze aussetzte, welche er-

forderlich ist, um die Verbindung des Schwefels und des Silbers zu bewirken. Hierauf muss es vom Feuer entfernt werden, denn sonst könnte die ungleiche Ausdehnung des Schwefelmetalles und des Metalles eine Absonderung bewirken, welche sich durch ein Abspringen des Schwefelmetalles ankündigt. Die auf diese Weise mit Schwefel verbundene Masse ist anfangs glanzlos und schwarz, aber das Auswalzen, welches die Streckbarkeit des Schwefelsilbers gestattet, bringt nachher die Molecüle einander nahe genug, um ihren Metallglanz und ihre blaue Stahlfarbe zum Vorschein zu bringen.

Ich muss noch beifügen, dass man, um angenehme Wirkungen zu erhalten, es vermeiden muss, das Gold in zu geringer Menge in das Silber zu bringen; denn in diesem Falle bildet sich eine Legirung der beiden Metalle, welche dem englischen Golde ganz gleich ist, die aber wegen ihrer Blässe auf der Silberplatte sich nicht sehr lebhaft ausnimmt.

Aus demselben Grunde muss man es vermeiden, das Auswalzen zu weit zu treiben, weil sonst die legirten Theile von Gold und Silber zu sehr ausgedehnt werden und eine mehr oder weniger breite Zwischenlage bilden, deren Nüance nicht sehr angenehm ist. Trifft man jedoch die gehörigen Vorsichtsmaassregeln, so kann man die Eigenschaft dieser beiden Metalle, sich ohne Schmelzen zu legiren, benutzen; denn wenn man nachher die damascirten Platten in schwaches Scheidewasser bringt, so erhält man zuerst eine Reihe von matten Marmorirungen, die von reinem Silber herrührt, dann eine zweite von weissen oder blassgelben Adern, welche, da sie durch die unangreifbare Legirung des Goldes und Silbers gebildet sind, ihren Glanz behalten, und endlich zeigen sich in der Mitte glänzende gelbe Streifen von reinem Golde. Ich muss mich übrigens mit diesen Andeutungen begnügen, die hinreichen, um die Künstler auf den Weg der Vervollkommnung zu leiten, wenn sie meine Entdeckung der Anwendung für fähig halten.

LXXVI.

Ueber neunachtel-kohlensaures Kali und Natron.

Von

R. HERMANN.

Da ich mich häufig veranlasst sehe, Pottasche auf ihren Gehalt an reinem kohlensaurem Kali zu prüfen, so suchte ich die umständliche und doch nicht ganz scharfe Saturations-Probe dadurch zu umgehen, dass ich die Kohlensäure aus der Pottasche über Quecksilber durch Säuren austrieb und den Gehalt der Pottasche an reinem kohlensauren Kali aus dem Raumumfange der ausgetriebenen Kohlensäure berechnete.

Hierbei bemerkte ich jedoch den Umstand, dass die Quantität des nach dieser Methode berechneten kohlensauren Kali's immer gegen 15$\frac{0}{0}$ höher ausfiel, als nach der Saturations-Probe.

Diese Erscheinung liess sich nicht anders erklären, als dass in der Pottasche eine Verbindung von Kali mit Kohlensäure vorkomme, die mehr Kohlensäure enthalte, als das einfach-kohlensaure Kali. Um diese Erscheinung aufzuklären, unterwarf ich die russische Pottasche einer schärferen Untersuchung.

Hier in Russland kommen zwei Sorten von Pottasche im Handel vor, nämlich: Holz-Pottasche und Stroh-Pottasche. Die Holz-Pottasche ist die vorzüglichere Sorte; sie enthält gegen 10$\frac{0}{0}$ mehr kohlensaures Kali, als die Stroh-Pottasche, weshalb sie auch in Moskau gewöhnlich mit 6—7 Rbl. Bk. Assign. pr. Pud bezahlt wird, während die Stroh-Pottasche nur 5—6 Rbl. gilt.

Die Holz-Pottasche kommt hauptsächlich aus den waldreichen Gegenden jenseits der Wolga, wo sie besonders in den Gouvernements von Nischnei-Nowgorod und Kasan aus der Asche von Waldhölzern auf bekannte Weise ausgezogen wird.

Die Stroh-Pottasche kommt dagegen aus den südlicheren Gouvernements des Reichs, wo sie aus der Asche von Stroh, Haidegrütz-Kraut und von Steppen-Gewächsen gewonnen wird.

Zu der nachstehenden Analyse habe ich Holz-Pottasche aus dem Gouvernement von Kasan verwendet.

Diese Pottasche bildete wasserfreie, theils schwammige, theils compacte Stücken von bläulicher Farbe.

In destillirtem Wasser löste sie sich fast vollständig auf. 4000 Gran hinterliessen nur 8,375 Gran oder 0,211% unlöslichen Rückstand.

Dieser Rückstand bestand hauptsächlich aus Kalksilicat mit geringen Mengen von Mangansäure und von Thonerde. Ich habe denselben noch ganz besonders auf einen Gehalt an phosphorsaurem Lithion geprüft, weil das Lithion, wenn es in der Pflanzenasche vorkäme, sich wegen des Gehaltes der Pottasche an Phosphorsäure und wegen der nicht gänzlichen Unlöslichkeit des phosphorsauren Lithions hätte in diesem Rückstande vorfinden müssen; aber ich habe keine Spur von Lithion darin vorfinden können.

Es ist diese Verbindung von kiesel- und mangansaurem Kalke, welche die blaue Färbung der Pottasche bewirkt; denn wenn man diesen Rückstand mit ganz reinem kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, so färbt es sich eben so blau wie die Pottasche. Doch kann diese blaue Färbung zu keiner grossen Intensität gebracht werden, indem sich der kieselmangansaure Kalk nur in sehr geringem Verhältnisse in schmelzendem kohlensaurem Kali auflöst und doch Auflösung dieser Verbindung zur Hervorbringung der blauen Färbung erforderlich zu sein scheint.

Die wässrige Lösung der Pottasche enthielt kohlensaures Kali und Natron von eigenthümlicher Zusammensetzung, Chlorkalium, schwefelsaures und phosphorsaures Kali und durch das kohlensaure Kali gelöste Kieselerde.

Neuerlich hat Preuss angegeben, dass die Pottasche viel Jod enthalten solle, und sogar vorgeschlagen, dieselbe auf Jod zu benutzen. Ich hatte Gelegenheit, eine Mutterlauge zu untersuchen, die nach der gegenseitigen Zersetzung von 125 Centnern Pottasche und 100 Centnern Kochsalz übrig geblieben war. Diese Lauge enthielt Bromkalium, aber keine Spur von Jod. Das Brom rührte übrigens nicht aus der Pottasche, sondern aus dem Kochsalze her, indem alles Kochsalz, welches in Russland im Handel vorkommt, Brom enthält.

Als Resultate der Analyse von 100 Theilen kasanscher Holz-Pottasche erhielt man:

In Wasser unlöslicher Rückstand:	Kieselsäure		0,132
	Mangansäure		0,013
	Thonerde		0,012
	Kalk		0,054
In Wasser aufgelöste Bestandtheile:	Kieselsäure		0,344
	phosphorsaures Kali		0,443
	Chlorkalium		3,965
	schwefelsaures Kali		17,062
	kohlensaures Natron		4,630
	kohlensaures Kali	Kohlensäure	25,890
		Kali	47,455
			100,000.

Man sieht also, dass die Pottasche eine Verbindung von 25,89 Theilen Kohlensäure und 47,455 Theilen Kali, oder in 100 Theilen aus:

Kohlensäure	35,29
Kali	64,71
	100,00

enthält, während einfach-kohlensaures Kali in 100 Theilen aus:

Kohlensäure	31,91
Kali	68,09
	100,00

besteht.

Diese abweichende Zusammensetzung des in der Pottasche enthaltenen kohlensauren Kali's bestätigt also die oben ausgesprochene Vermuthung, dass bei der Einäscherung von Pflanzenstoffen eine Verbindung von Kali mit Kohlensäure erzeugt werde, die mehr Kohlensäure enthält, als das einfach-kohlensaure Kali, und welche die Eigenschaft besitzt, ihre überschüssige Kohlensäure in der Glühhitze nicht fahren zu lassen.

Um diese Vermuthung noch weiter zu prüfen, untersuchte ich das kohlensaure Kali, welches nach dem Ausglühen von doppelt-kohlensaurem Kali über der Spirituslampe zurückbleibt. Ich fand dasselbe in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Kohlensäure	34,00
Kali	66,00
	100,00.

Diese Verbindung entspricht offenbar einem Salze von 8 Atomen Basis und 9 Atomen Säure; denn ein so zusammengesetztes kohlensaures Kali würde bestehen aus:

		Ber.	Gef.
9 Atome Kohlensäure	= 2487,6	34,52	34,0
8 — Kali	= 4719,2	65,48	66,0
1 Atom neunachtel-kohlens. Kali	= 7206,8	100,00	100,0.

Doch hielt ich es noch für nöthig, zu sehen, ob sich das Natron nicht eben so wie das Kali verhalte.

Man glühte daher Bicarbonat von Natron über der Spirituslampe aus und untersuchte das zurückgebliebene kohlensaure Natron.

Dasselbe bestand in 100 Theilen aus:

Kohlensäure	44,30
Natron	55,70
	100,00.

Dieses Salz entspricht also eben so, wie das Kalisalz, einer Verbindung von 8 At. Basis und 9 At. Säure. Denn eine solche Verbindung würde bestehen aus:

		Ber.	Gef.
9 Atome Kohlensäure	= 2487,6	44,31	44,30
8 — Natron	= 3127,6	55,69	55,70
1 At. neunachtel-kohlens. Natron	= 5615,2	100,00	100,00.

Jetzt habe ich noch einiger Versuche zu erwähnen, die das Verhalten des neunachtel-kohlensauren Kali's und Natrons gegen Wasser betreffen.

Wenn man diese Salze in Wasser löst, die Lösung einkocht und den Rückstand ausglüht, so geht dabei der grössere Theil der überschüssigen Kohlensäure mit den Wasserdämpfen davon. Doch enthalten die zurückgebliebenen und ausgeglühten Salze immer noch eine merklich grössere Menge von Kohlensäure, als die einfach-sauren Verbindungen.

Das Kalisalz enthielt jetzt nämlich:

Kohlensäure	32,85
Kali	67,15
	100,00

und das Natronsalz:

Kohlensäure	42,50
Natron	57,50
	100,00.

Löst man dagegen neunachtel-kohlensaures Kali oder Natron in wenig kochendem Wasser auf und unterwirft man die concentrirte Lösung der Krystallisation, so werden die Neunachtel-Salze vollständig zerlegt, indem einfache Salze krystallisiren und Bicarbonate in der Lösung bleiben.

LXXVII.

Ueber eine neue Verbindung des Eisens mit Sauerstoff.

(Brief des Herrn E. Frémy an Herrn Pelouze.)

(*Compt. rend. 1841. no. 1.*)

Die offenbare Analogie, welche zwischen dem Eisen und dem Mangan obwaltet, muss uns vermuthen lassen, dass man einmal mit dem Eisen alle die Verbindungen erzielen wird, die man mit dem Mangan erhält.

Aus diesem Grunde habe ich es für möglich gehalten, Salze zu bilden, in denen eine Sauerstoffverbindung des Eisens die elektro-negative Rolle spielte, die also den Verbindungen der Mangan- und Uebermangansäure mit den Basen entsprächen.

Die Thatsachen, welche ich mittheilen werde, zeigen, wie ich glaube, ganz entschieden, dass das Eisen gewisse Verbindungen erzeugen kann, die unter denselben Umständen wie die mangansauren Salze zum Vorschein kommen und die eine treffende Analogie mit dieser letzten Classe von Salzen darbieten.

Wenn man einige Zeit lang bei einer lebhaften Rothglühhitze ein Gemisch von Kali und Eisenoxyd erhitzt, so erhält man eine braune Masse, die, in Wasser aufgelöst, eine sehr schöne violettrothe Farbe giebt und Eigenschaften zeigt, die ich weiter unten angeben werde.

Diese Verbindung kann noch leichter und in einigen Minuten dargestellt werden, wenn man bei einer sehr hohen Temperatur eine Mischung von Salpeter, Kali und Eisenoxyd röstet,

oder lieber noch eine Mischung von Kaliumsuperoxyd und Eisenoxyd. Ich habe diesen Körper auf nassem Wege darstellen können, indem ich einen Strom von Chlor in sehr concentrirte Kalilauge streichen liess, welche Eisenoxydhydrat enthielt.

Diese Verbindung, die durch solche verschiedene Verfahrungsweisen erhalten wird, ist von schön violetter Farbe und sehr auflöslich in Wasser; eine grosse Menge Wassers zersetzt dieselbe auf die Länge; sie wird unlöslich in sehr alkalischem Wasser, indem sie dann einen braunen Niederschlag giebt, der sich sehr gut in reinem Wasser auflöst und eine Lösung von schöner purpurner Farbe liefert. Dieser erscheint weit weniger fest als das mangansaure Kali. Unter gewissen Umständen zersetzt er sich bei gewöhnlicher Temperatur in Eisenoxyd, welches niederfällt, in reinen Sauerstoff, der sich entwickelt, und in Kali, das frei wird. In diesem Fall entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig. Eine Temperatur von 100° lässt die Verbindung sich eben so zersetzen, aber diess geschieht augenblicklich.

Alle organischen Stoffe zersetzen dieselbe, und folglich ist es unmöglich, ihre Auflösung zu filtriren.

Das sind die verschiedenen Thatsachen, die ich festgestellt habe und die darauf ausgehen, die Existenz eines höher oxydirten Körpers, als das Eisenoxyd ist, zuzulassen. Es ist mir bis jetzt unmöglich gewesen, diese Verbindung abgesondert darzustellen, denn wenn man eben die rothe Auflösung mit einer Säure behandelt, so entsteht eine Entwickelung von Sauerstoff und ein Niederschlag von Eisenoxyd. Wenn die Säure in Ueberschuss da ist, so löst sie das Eisenoxyd und bildet ein Eisenoxydsalz.

In dem Bericht, den ich der Academie vorzulegen die Ehre hatte, nehme ich mir vor, die Analyse dieser neuen Verbindungen zu liefern, die sich auf die vollständige Zersetzung stützen wird, welche diese Körper unter dem Einfluss einer Temperatur von 100° erleiden und die es verstattet, den entwickelten Sauerstoff und das niedergefallene Eisenoxyd zu schätzen.

Ich werde die verschiedenen Weisen anführen, in welchen man ihre Verbindung betrachten kann, indem ich untersuche, ob man in diesen Körpern die Anwesenheit alkalischer Oxyde

zugeben darf. Gleichfalls werde ich die Ergebnisse zur Kenntniss bringen, die ich erhalten habe, indem ich die andern Metalloxyde in dieselben Umstände versetzte.

Da die Körper, die den Gegenstand meiner Untersuchung bilden, auf delicate Weise gewonnen werden müssen und da nothwendiger Weise ihr Studium ein langwieriges sein muss, so meinte ich, von heute an die ersten Resultate, die ich erhalten habe, ankündigen zu müssen.

LXXVIII.
Chemische Notizen.

(Aus Leuchs's polytechn. Journal.)

1) *Rosenrothe Farbe aus Galläpfeln.*

Wenn man Galläpfel mit ätzender Kalilauge kocht, so dass eine neutrale Flüssigkeit entsteht (d. h. weder auf Lakmus- noch auf Curcumapapier reagirend), und mit dieser Lösung, ohne dass die Luft einwirkt, essigsaures Bleioxyd oder salzsaures Zinnoxydul fällt, so erhält man einen sehr schön rosenroth gefärbten *Niederschlag.* (L.)

2) *Lebhafte grüne Farbe.*

Wird Kupfervitriol (1 Pfd.) mit rothem chromsaurem Kali (½ Pfd.) in Wasser gelöst und man bringt ätzende Ammoniaklösung zu, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der bei grösserem Zusatz von Ammoniak in ein schönes haltbares Grün übergeht. Mit mehr Ammoniak giebt er, wie sich von selbst versteht, eine grüne Lösung. Trifft man den gehörigen Temperaturgrad (zwischen 20—30° C.) und die richtige Menge Ammoniak, so erhält man ein sehr schönes lebhaftes Grün. Trifft man aber den gehörigen Temperaturgrad nicht, so verliert das Grün durch Auswaschen mit Wasser alles Chrom und es bleibt blos (blaues) Kupferoxydhydrat zurück. (L—f.)

LXXIX.

Untersuchung des Allanit, Orthit, Cerin und Gadolinit.

Von

THEODOR SCHEERER.

(Auszug aus der vom Verf. mitgetheilten Abhandlung: *De Fossilium Allanit, Orthit, Cerin, Gadolinitque natura et indole.* Berlin, 1840.)

Kurzer geschichtlicher Ueberblick.

Der *Allanit* wurde zuerst von Giesecke in Grönland aufgefunden. Das Schiff, mit welchem er seine auf Grönland gesammelten Mineralien nach Kopenhagen schickte, wurde von einem englischen Kaper genommen und dessen Ladung zu Leith verkauft. Allan brachte die Mineralien an sich und erkannte an einem Kryolith, dass sie aus Grönland seien. Dabei fand er ein Mineral, welches er für eine Gadolinitart hielt*). Thomson**) fand darin 7,2 p.C. eines neuen Metalloxyds, das er Junoniumoxyd nannte. Allan zu Ehren nannte Thomson das Mineral „*Allanit*". Die Krystallform desselben ist nach ihm ein rhombisches Prisma von 117°. Allan hatte früher einen Winkel von 120° angegeben. Haidinger***) beschreibt einen grossen, aber aufgewachsenen Krystall des Allanits als zum 1- und 1gliedrigen System gehörig und giebt die Winkel, unter denen sich die senkrechten Prismenflächen schneiden, zu 129°, 115° und 116° an, welche beiden letzteren Winkel der Abstumpfung der scharfen Seitenkante angehören. Das sp. G. des Minerals fand Thomson von 3,119 bis 4,001; v. Leonhard †) giebt es, nach Kopp, zu 3,495 an. Stromeyer††) unterwarf 1834 das Mineral einer neuen Untersuchung. Drei Analysen gaben im Mittel:

---

*) *Transactions of the royal society of Edinburgh, Vol. VI. Part. 1;* und *Journal des mines, Vol. XXX. p. 281.*

**) *Transact. of the royal society of Edinburgh, Vol. VI. Part. II.*

***) Ebendaselbst, 1825.

†) Leonhard und Selb's mineralogische Studien, I.

††) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII. S. 288.

Kieselerde	33,02
Thonerde	15,22
Eisenoxydul	15,10
Ceroxydul	21,60
Manganoxydul	0,40
Kalk	11,08
Wasser	3,00
	99,42.

Ausserdem hat Wollaston früher ein cerinähnliches Mineral aus Mysore analysirt, welches Manche zum Allanit zählen.

Der *Cerin* wurde zuerst 1811 von Hisinger *) beschrieben, der ihn auf der Bastnäs-Grube bei Riddarhyttan fand, wo er meist in dem Cerit eingewachsen vorkommt. Das sp. G. giebt Hisinger zu 3,77 bis 3,80 an, die Zerlegung ergab:

Kieselerde	30,17
Thonerde	11,31
Eisenoxyd	20,72
Ceroxydul	28,19
Kalkerde	9,12
Kupferoxyd (zufällig)	0,87
flüchtige Theile	0,40
	100,78.

Seitdem ist keine zweite Analyse damit angestellt. G. Rose **) fand das Krystallsystem 1- und 1axig. Es sind nach ihm geschobene vierseitige Prismen von 128°, die an den scharfen und stumpfen Seitenkanten gerade abgestumpft sind (also vier Combinationskanten von 154° und vier von 116° haben) und an den Enden, ausser andern Flächen, mit zwei Zuschärfungen von 110° und 70° begrenzt sind, die auf die Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzt sind. Er vermuthet daher, dass die Krystallformen des Allanits und Cerins dieselben seien; Wollaston***) fand in dem Mineral von Mysore:

*) *Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. År 1811;* und *Journal de physique etc., Vol. LXXV. p. 239.*

**) Elemente der Krystallographie von G. Rose, 1. Aufl. S. 165.

***) v. Leonhard's Handbuch der Oryktognosie, S. 482.

Kieselerde	34,0
Thonerde	9,0
Eisenoxyd	32,0
Ceroxydul	19,8
	94,8.

Der *Orthit* wurde von Berzelius *) etwa 1815, mit vielen andern Mineralien, in der Fundstätte von Finbo entdeckt. Er fand sich hier in eigenthümlichen, strahlenförmigen Massen, welche von dem die Lagerstätte umgebenden Gneis ausgingen. Sein sp. G. war 3,288.

Später fand Berzelius **) dieses Mineral auch in einem Granitgange unweit Finbo, dem s. g. „Gottliebsgange."

	Vom Gottliebsgange.		Von Finbo.
Kieselerde	32,00	32,18	36,25
Thonerde	14,80	14,81	14,00
Eisenoxydul	12,44	12,38	11,42
Ceroxydul	19,44	20,51	17,39
Yttererde	3,44	2,87	3,80
Manganoxydul	3,40	3,36	1,36
Kalkerde	7,84	7,96	4,89
Wasser	5,36	5,36	8,70
	98,72	99,43	97,81.

Nachher hat Wöhler ***) den Orthit auch im Granite bei Stockholm gefunden, auf Skepsholmen, welcher gleich dem vom Gottliebsgange zusammengesetzt war. Doch giebt Wöhler an, dass sein Orthit nicht jene Strahlenform zeige, die man anfänglich charakteristisch für ihn hielt, sondern in rundlichen Körnern von verschiedener Grösse vorkomme.

Die neusten Analysen über einen zu Ytterby vorkommenden Orthit sind von Berlin †). Er fand:

---

*) *Afhandl. i Fysik, Bd. V. S. 39.*

**) *Afhandl. i Fysik, Bd. V. S. 42.*

***) Zeitschrift für Mineral. von K. C. v. Leonhard, Bd. I. S. 246.

†) Berzelius Jahresbericht, Jahrgang 17, S. 221.

Kieselerde	36,24	33,60
Thonerde	8,18	12,58
Yttererde	29,81	20,83
Ceroxydul	4,98	4,56
Eisenoxydul	9,06	13,48
Kalkerde	5,48	9,59
Talkerde	0,61	1,60
Wasser	4,59	3,34
	98,95	99,58.

Berlin giebt noch 0,61 und 0,62 Kali und Natron an, die aber wohl von beigemengter Gebirgsart herrührten. Berzelius glaubt, beide Abarten seien nur mit Gadolinit gemengter Orthit; ich werde jedoch zeigen, dass hierüber auch eine andere Ansicht aufgestellt werden kann.

Der *Gadolinit* wurde von Arrhenius zu Ytterby entdeckt. Geyer *) beschrieb 1788 kurz die äussern Kennzeichen dieses Fossils. Der erste, welcher es analysirte, war Gadolin **), wobei er zuerst die Eigenthümlichkeit der Yttererde aussprach.

Ekeberg ***) erhielt dagegen später ein sehr abweichendes Resultat.

Die vollständigste Untersuchung dieses Minerals in älterer Zeit hat Klaproth †) unternommen. Er bewies zugleich, dass die Yttererde wirklich eine eigenthümliche Erde sei.

Diese drei Analysen haben nur noch ein historisches Interesse; das Ceroxydul, dessen Eigenschaften damals nur wenig bekannt waren, ist in allen dreien übersehen und nicht von der Yttererde getrennt worden.

Berzelius ††) verdanken wir die erste vollständige Kenntniss dieses seltenen Minerals. Er untersuchte drei Varietäten, von Brodbo, Finbo und Kårarfvet, und fand:

---

*) v. Crell's Annalen der Chemie, Bd. I. S. 329.

**) *Vetenskaps Acad. Handl. 1794, Th. II. S. 137.*

***) *Vetensk. Acad. Handl., År 1797, S. 156,* und *1802, S. 76.*

†) Klaproth's Beiträge u. s. w. Bd. III. S. 52.

††) Berzelius *Afhandl. i Fysik etc.* Bd. IV. S. 148 und 389.

	Von Kårarfvet.		Von Finbo.	Von Brodbo.
Kieselerde	29,20	29,18	25,80	24,16
Beryllerde	1,70	2,00		
Yttererde	47,62	47,30	45,00	45,93
Eisenoxydul	8,30	8,00	10,26	11,34
Ceroxydul	3,40	3,40	16,69	16,90
Kalkerde	3,47	3,15	•	
Manganoxydul	1,42	1,30		
Wasser	5,20	5,20	0,60	0,60
	100,31	99,53	98,35	98,93.

Der Gadolinit von Kårarfvet ist also vor den übrigen durch Beryllerde ausgezeichnet, die nachher öfter in den Gadoliniten von verschiedenen Fundorten angegeben worden ist. So fanden Thomson und Steele *) in einer Gadolinitart von unbekanntem Fundorte 11,6% und Connell in einer von Fahlun **) 5,9% Beryllerde.

Da die Yttererde so viele Eigenschaften mit der Beryllerde gemein hat, so bezweifelte Berzelius, dass dieser grosse Gehalt an Beryllerde richtig sei. Berlin ***) hat deshalb den Gadolinit von Ytterby mit besonderer Rücksicht auf die Beryllerde untersucht; er fand:

Kieselerde	25,62	25,26
Thonerde	0,48	0,28
Yttererde	50,00	45,53
Ceroxydul	7,90	6,08
Eisenoxydul	14,44	20,28
Kalkerde	1,30	0,50
Talkerde	0,54	0,11
Kali und Natron	0,37	0,41
	100,65	98,45.

Dieser hält also hiernach keine Beryllerde. Die Abweichung beider Analysen, namentlich im Yttererdegehalt, liegt vielleicht nur in der Isomorphie einiger Bestandtheile.

*) *Records of Science, Juni* 1835.

**) *Edinburgh New Philosophical Journal, Vol. XX. p.* 300.

***) Berzelius Jahresbericht, Jahrgang 17, S. 221.

Trotz der verschiedenen Untersuchungen über diese vier Mineralien ist man bis jetzt doch zu keiner genauen Kenntniss ihrer chemischen Constitution gekommen. Einige Mineralogen rechnen den Cerin zum Allanit, andere den Allanit zum Orthit. Dass alle drei verwandt seien, darüber ist man einig; allein durch ihre Zusammensetzung wird diese Verwandtschaft bis jetzt noch nicht genügend dargethan. Im Gadolinit ist die Beryllerde ein Räthsel, welches verhindert, für ihn eine Formel zu bilden. In dem Folgenden werde ich nun darthun, in wiefern meine Arbeiten zur genaueren Kenntniss dieser Mineralien beigetragen haben.

Aeussere Charakteristik der untersuchten Mineralien.

Die von mir untersuchten Mineralien sind ausser einem (dem Cerin von der Bastnäs-Grube bei Riddarhyttan) von bisher unbekannt gewesenen Fundorten. Ich werde daher, ausser meinen Analysen, auch die äusseren Kennzeichen derselben angeben. Ich werde hierbei diese Mineralien sogleich unter den Namen aufführen, zu welchen mich die unten angeführten Analysen berechtigt haben.

I. *Orthit von Fille-Fjeld.*

Fundort. Mehr als die Angabe eines grossen Gebirgsrückens, kann ich leider nicht geben. Ein reines Stück von einigen Cubikzollen befindet sich auf der Universitätssammlung zu Christiania, jedoch ist nur bekannt, dass es von Fille-Fjeld sei.

Farbe. Pechschwarz. *Farbe des Pulvers.* Grau. *Aeussere Gestalt.* Massig, ohne Spuren von Krystallinität. *Glanz.* Glasglanz, sich zum Fettglanze neigend. *Bruch.* Unvollkommen muschlig. *Durchsichtigkeit.* Nur in den feinsten Splittern schwachgrau durchscheinend. *Härte.* Sehr nahe der des Feldspaths. *Zusammenhang der Theile.* Spröde. *Sp. G.* 3,63 bis 3,65. *Verhalten vor dem Löthrohre.* Unter schwachem Blasenwerfen zur schwarzen glasigen Kugel schmelzend. Mit den Flüssen einen Gehalt von Kieselerde und Eisen zeigend.

Vorkommen. An dem Stücke befindet sich keine Gebirgsart, welche auf das Vorkommen deutete.

II. *Allanit von Jotun-Fjeld.*

Fundort. Er findet sich an den Ufern des Bygdin-Vand an der Mündung des Mjelka-Elf. Hr. Prof. Keilhau entdeckte ihn hier vor etwa 20 Jahren und brachte einige Probestücke davon mit. Das Interessante der Gegend und des Vorkommens desselben veranlassten mich, eine Reise dahin zu unternehmen.

Farbe. Pechschwarz. *Farbe des Pulvers.* Hell grünlichgrau. *Aeussere Gestalt.* In rundlichen und länglich-rundlichen Körnern einsitzend. Ohne Krystallinität. *Glanz.* Glasartig, in's Fettige. *Bruch.* Unvollkommen muschlig. *Durchsichtigkeit.* Nur in den feinsten Splittern hell grünlich-grau durchscheinend. *Härte.* Anscheinend ein wenig härter als Feldspath. *Zusammenhang der Theile.* Spröde. *Spec. G.* 3,53 bis 3,54. *Verhalten vor dem Löthrohre.* Gleich dem vorigen.

Vorkommen. In einem porphyrartigen Gestein, welches das Bette des Mjelka-Elf bildet, setzen gangartige Adern auf (die ich jedoch nicht für wirkliche Gänge halte) *), welche fast rechtwinklig die Richtung des Flusses durchschneiden. Sie bestehen wahrscheinlich aus dichtem Albit. In einer dieser Adern, welche man durch ihre hellere Farbe vom Nebengesteine unterscheidet, kommt der Allanit eingesprengt vor. Er bildet verschieden gestaltete Körner, welche zuweilen reihenförmig, mehr oder weniger jenen fleischrothen Streifen folgend, angeordnet sind und gleichsam eine Neigung zur Strahlenbildung zeigen, ähnlich der des Orthits vom Gottliebs-Gange. Die Grösse der Körner ist verschieden, doch fand ich keins viel über Hasselnussgrösse. Sie sind zuweilen von ganz feinkörnigem Magneteisenstein umgeben, der überhaupt viele der kleineren Körner so innig durchdringt, dass man ihn nur durch Pulvern des Minerals und Ausziehen mit dem Magnete davon trennen kann. Ausser dem Allanit finden sich noch kleine, höchstens linienlange Krystalle sparsam eingesprengt, welche, den äussern Kennzeichen zufolge, Zirkone sind. Der Ort der Verbreitung des Allanits,

*) Ich halte sie von ähnlicher Natur wie jene Mineralausscheidung zu Fossum, welche ich im 49. Bande von Poggendorff's Annalen beschrieben habe.

im Verhältniss zur Länge jener gangartigen Ader, ist nur klein. Ich löste durch einen einzigen Schuss fast die ganze Masse ab, in der er eingesprengt war. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass, wenn man den Mjelka-Elf bis zu seiner Quelle verfolgte, oder in den umliegenden Gebirgen suchte, man noch mehr Fundorte desselben antreffen würde. Leider wurde ich daran durch anhaltendes Regenwetter verhindert.

III. *Allanit von Snarum.*

Fundort. Ich fand dieses Mineral etwa eine Viertelmeile von dem bekannten Fundorte des Rutils und Apatits auf Snarum entfernt. Es scheint sich nur in sehr geringer Menge zu finden.

Farbe. Pechschwarz, in's Bräunliche ziehend. *Farbe des Pulvers.* Grau. *Aeussere Gestalt.* In eckigen Körnern, welche durch die sie begrenzenden Albitkrystalle ihre Form erhalten und ihnen zuweilen einen Anschein von Krystallinität geben, wenn jene Krystalle ausgebrochen sind. *Glanz.* Matter Fettglanz, nur wenig glasartig. *Bruch.* Uneben in's Körnige. *Durchsichtigkeit.* Völlig undurchsichtig. *Härte.* Wenig von der des Feldspaths verschieden. *Zusammenhang der Theile.* Bröcklich. *Spec. G.* 3,79. *Verhalten vor dem Löthrohre.* Zur schwarzen glasigen Perle schmelzbar. Mit den Flüssen auf Kieselerde und Eisen reagirend.

Vorkommen. In einer Ausscheidung von krystallisirtem Albit, zugleich mit Krystallen von Quarz, grüner Hornblende und Apatit. Die Apatitkrystalle sind von ziemlich bedeutender Grösse, zuweilen über 1 Zoll lang und breit, und sind durch die stark ausgebildeten hexagonalen Pyramidenflächen ausgezeichnet.

IV. *Cerin von Riddarhyttan.*

Zur Vergleichung will ich die meist schon bekannten Eigenschaften dieses Minerals hier anführen.

Farbe. Bräunlich-schwarz. *Farbe des Pulvers.* Graubraun, ziemlich dunkel. *Aeussere Gestalt.* Krystallinische Massen und Krystalle, letztere besonders in Kupferkies eingewachsen. *Glanz.* Matter Fettglanz. *Bruch.* Uneben körnig, in's Muschlige. *Durchsichtigkeit.* Selbst in den feinsten Splittern

;ht durchscheinend. *Härte.* Der des Feldspaths nahe. *Zu-mmenhang der Theile.* Weniger bröcklich als der Allanit n Snarum. *Spec. G.* Nach Hisinger 3,77 bis 3,80. *Ver-lten vor dem Löthrohre.* Unter Kochen zur schwarzen gla-;en Kugel schmelzend und mit den Flüssen auf Eisen und eselerde reagirend.

Vorkommen. Meist im Cerit eingewachsen, mit Horn-:nde und Kupferkies.

V. *Gadolinit von Hitterön.*

Fundort. Hr. Prof. Keilhau fand ihn auf Hitterön, ei-r Insel bei Flekkefjord, welche schon als einzige Fundstätte r phosphorsauren Yttererde bekannt ist.

Farbe. Pechschwarz. *Farbe des Pulvers.* Grüngrau. *eussere Gestalt.* Das Stück auf der Universitätssammlung zu ıristiania ist völlig gediegen. Es mag etwa einige Pfunde iegen und möchte wohl das grösste Exemplar dieser Art in. Spuren von Krystallinität sind nicht daran zu bemerken. *lanz.* Glasglanz, etwas fettartig. *Bruch.* Muschlig. *Durch-:htigkeit.* In Splittern grüngrau durchscheinend. *Härte.* Et-as härter als Feldspath. *Zusammenhang der Theile.* Spröde. *ec. G.* 4,35. *Verhalten vor dem Löthrohre.* Unschmelzbar; eselerde- und Eisengehalt zeigend.

Vorkommen. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Gadoli-:, gleich der phosphorsauren Yttererde, in Granit eingewach-n vorkommt.

Chemisch- analytische Untersuchung.

Die angewandten Zerlegungsarten sind hauptsächlich veierlei, nach der Natur der untersuchten Mineralien. Letz-re zerfallen 1) in solche, die durch Säuren aufschliessbar ıd, und 2) in andere, welche durch Schmelzen mit kohlen-urem Natron aufgeschlossen werden mussten. Zu jenen ge-ıren der Orthit von Fille-Fjeld, der Allanit von Jotun-Fjeld ıd der Gadolinit von Hitterön; zu diesen der Allanit von Sna-m und der Cerin von Riddarhyttan.

Allanit von Jotun-Fjeld. Die darin zu trennenden Bestand-eile sind: Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul, Kalkerde, Talk-de, Ceroxydul, Lanthanoxyd und Manganoxydul. Eine abge-

wogene Quantität des fein gepulverten, im Wasserbade getrockneten Minerals wurde mit Salzsäure übergossen, welche es in gelinder Wärme leicht aufschloss. Nachdem die saure Flüssigkeit in 24 Stunden langsam eingedampft und hierdurch das Eisenoxydul zugleich höher oxydirt worden war, wurde die abgeschiedene Kieselerde, nach Verdünnung der Auflösung durch Wasser, abfiltrirt und die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandelt. Der so entstandene Niederschlag enthielt nun hauptsächlich Thonerde, Eisenoxyd, Ceroxydul und Lanthanoxyd. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, wodurch Kalkerde niedergeschlagen, die dann abfiltrirt wurde. Das Filtrat, welches Manganoxydul und Talkerde enthielt, ward mit Schwefelammonium versetzt, der geringe Niederschlag von Schwefelmangan abfiltrirt und die schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit durch Salzsäure sauer gemacht und erwärmt, bis sich aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hatte. Darauf wurde sie, nach Filtration der geringen Menge abgeschiedenen Schwefels, abermals mit Ammoniak übersättigt und, zur Fällung von Talkerde, mit phosphorsaurem Natron versetzt.

Jener Niederschlag nun, welcher aus Thonerde, Eisenoxydul, Ceroxydul, Lanthanoxyd, nebst Spuren von Manganoxydul und Talkerde bestand, wurde in Salzsäure gelöst, die zurückbleibende Kieselerde abfiltrirt und mit einer concentrirten Kalilösung zur Ausziehung der Thonerde gekocht. Der Rückstand ward abermals in Salzsäure gelöst und, nach Verdünnung mit Wasser, mit neutralem schwefelsauren Kali behandelt, um das Cer als schwefelsaures Ceroxydul-Kali abzuscheiden. Nach 24 Stunden war diess geschehen. Das in der Flüssigkeit zurückgebliebene Eisenoxyd wurde durch Ammoniak gefällt, mit kochendem Wasser ausgesüsst (was, wenn Eisenoxyd aus einer Flüssigkeit, die viel schwefelsaures Kali enthält, durch Ammoniak gefällt wird, ziemlich schwer ist) und nach dem Glühen und Wägen nochmals in Salzsäure gelöst, um geringe Mengen von Mangan und Talkerde abzuscheiden.

Das schwefelsaure Ceroxydul-Kali wurde in vielem Wasser durch Erwärmen gelöst (was schneller geschieht, wenn man etwas Salzsäure hinzufügt), mit kaust. Kali gefällt und filtrirt. Man erhält hierbei zwar ein basisches Salz, wenn der

iederschlag nicht mit Kali gekocht wird; allein diess ist von
inem Nachtheil, da derselbe, ohne ausgewaschen zu sein,
ieder in Salzsäure gelöst werden muss. Ich habe nämlich
funden, dass das bei der Trennung von Eisen und Cer er-
ltene schwefelsaure Ceroxydul-Kali stets noch eisenhaltig ist
d dass man daher das daraus erhaltene Ceroxydul noch ein-
al auflösen und durch schwefelsaures Kali fällen muss, wobei
eser Antheil von Eisen gelöst bleibt. Daher kommt es, dass
s schwefelsaure Ceroxydul-Kali gelblich zu sein pflegt. Das,
elches man bei der zweiten Trennung erhält, ist stets rein
eiss. Ein ferneres Zeichen vom Eisengehalte dieses Doppel-
lzes ist es, dass es sich nicht klar in warmem Wasser auf-
st, sondern gelbliche Flocken zurücklässt, die wahrscheinlich
chtfach-basisch-schwefelsaures Eisenoxyd sind. Dass diese
uantität Eisenoxyd nicht vernachlässigt werden darf, geht dar-
s hervor, dass ich bei verschiedenen Analysen gegen 5 bis
p. C. Eisenoxyd (von der Menge des erhaltenen Ceroxyduls
erechnet) erhalten habe, was z. B. bei dieser Analyse einen
nterschied von mehr als 1 p.C. Ceroxydul zu viel und 1 p.C.
isenoxydul zu wenig gemacht hätte. Ich habe sowohl mit
oncentrirten als mit verdünnteren Auflösungen Versuche ange-
ellt; allein immer ist das erhaltene Ceroxydul eisenhaltig.

Es war zu vermuthen, dass auch im Allanit Lanthan vor-
omme. Ich untersuchte daher das erhaltene Ceroxyd auf die
Veise, wie sie Mosander zur Trennung von Cer und Lan-
an vorschreibt. Beide Oxyde wurden mit Salpetersäure über-
ossen, die Lösung wurde darauf eingedampft und der Rück-
and bei Luftzutritt stark geglüht. Darauf übergoss ich ihn
it einer, dem Gewichte nach etwa 50fach verdünnten Salpe-
rsäure und liess ihn, unter öfterem Umrühren, einige Tage
amit in Berührung. Nach dieser Zeit wurde das ungelöst ge-
iebene Ceroxyd filtrirt und aus der durchgelaufenen Flüssig-
eit das Lanthanoxyd durch kaustisches Kali gefällt. Da Mo-
ander bis jetzt noch keine ferneren charakteristischen Eigen-
haften dieses Metalloxyds angegeben hat, so konnte ich keine
eiteren Prüfungen mit demselben vornehmen. Es sieht blasser
s als Ceroxyd und hat ein ganz ähnliches Verhalten vor dem
öthrohre.

Ich erhielt auf die beschriebene Weise bei zwei Analysen, von denen ich die erstere in Norwegen, die zweite in dem Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose anstellte, folgende Resultate:

	I.	II.
Kieselerde	34,69	35,15
Thonerde	15,58	16,23
Eisenoxydul	14,42	15,55
Ceroxydul }	19,65	13,34
Lanthanoxyd }		5,80
Manganoxydul	1,55	0,98
Kalkerde	11,90	12,02
Talkerde	1,09	0,78
Wasser	0,52	0,50
	99,40	100,35.

Bei der Analyse I ist Lanthanoxyd und Ceroxydul zusammen angegeben, da ich, zur Zeit als ich sie unternahm, noch keine genauere Kenntniss von diesem neuen Metalloxyde hatte. Noch muss ich bemerken, dass ich bei der zweiten Analyse, in Betracht, dass die Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls so gering waren, die kleinen davon im Eisenoxyd enthaltenen Quantitäten nicht abgeschieden habe.

Wie schon bemerkt, ist der Allanit von Jotun-Fjeld meist innig mit Magneteisenstein durchsprengt, dass man bei oberflächlicher Beobachtung glauben sollte, er sei magnetisch. Man kann jedoch durch lange fortgesetztes Ausziehen mit dem Magnete das Pulver hiervon reinigen. Die Analyse I ist mit solchem durch den Magnet gereinigtem Pulver, die Analyse II dagegen mit einem grösseren, völlig magneteisenfreiem Stücke dieses Minerals angestellt worden.

Orthit von Fille-Fjeld. In diesem Minerale sind dieselben Bestandtheile enthalten, wie in dem vorigen, jedoch mit Yttererde. Die Analyse wurde also ganz auf dieselbe Weise unternommen, nur dass die mit schwefelsaurem Kali gesättigte Flüssigkeit, welche von dem schwefelsauren Ceroxydul-Kali abfiltrirt wurde, nicht blos Eisenoxyd, sondern auch noch Yttererde aufgelöst enthielt. Die gewöhnliche Methode zur Trennung von Yttererde und Eisen durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium hat besonders wegen der beschwerlichen Verbrennung der Weinsteinsäure grosse Uebelstände, und ich versuchte daher

eine andere. Da die Oxalsäure schon als gutes Reagens auf Yttererde bekannt ist, so lag diese am nächsten. Oxalsaure Yttererde wird nicht unbedeutend von freier Salzsäure gelöst; die Yttererde konnte also nicht durch Oxalsäure aus der sauren Flüssigkeit gefällt werden. Ich brachte die Auflösung, welche Salzsäure im Ueberschusse enthielt, durch Ammoniak der Sättigung nahe, ohne dass hierdurch schon ein theilweiser Niederschlag entstand, und setzte hierauf eine Auflösung von neutralem essigsauren Ammoniak hinzu. Hierdurch musste alle freie Salzsäure vom Ammoniak gebunden werden, und die freie Säure war nur Essigsäure. Zugleich entstand hierbei eine Quantität essigsaures Eisenoxyd, wodurch die Flüssigkeit sich vom Dunkelgelben in's Blutrothe umänderte. Darauf ward eine Auflösung von neutralem oxalsauren Ammoniak hinzugefügt. Zuerst entstand hierdurch kein Niederschlag; allein die Flüssigkeit entfärbte sich, indem sich oxalsaures Eisenoxyd und essigsaures Ammoniak gebildet hatte. Als aber mehr oxalsaures Ammoniak hinzugefügt wurde, entstand sogleich ein weisser, flockig käsiger Niederschlag, der sich leicht senkte. Es geht also hieraus hervor, dass salzsaure und essigsaure Yttererde gemeinschaftlich mit oxalsaurem Eisenoxyd in einer Auflösung vorhanden sein können, ohne dass ein Niederschlag entsteht, was in der That sehr merkwürdig ist und den chemischen Grundsätzen zu widersprechen scheint, da doch Oxalsäure mit der Yttererde eine unlösliche Verbindung giebt. Der entstandene Niederschlag wurde, nachdem er längere Zeit an einem erwärmten Orte gestanden hatte, filtrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das durch Ammoniak gefällte Eisen wurde hierauf wieder in Salzsäure gelöst und abermals auf die vorige Weise behandelt, ohne dass jedoch eine Spur von Yttererde mehr erhalten wurde. Die auf diese Art abgeschiedene Yttererde war fast rein weiss, wie man sie auf anderem Wege selten zu erhalten pflegt. Das Resultat der Analyse war folgendes:

	III.
Kieselerde	34,93
Thonerde	14,26
Eisenoxydul	14,90
Ceroxydul, Lanthanoxyd	21,43
Manganoxydul	0,85
Kalkerde	10,42
Talkerde	0,86
Yttererde	1,91
Wasser	0,52
	100,08.

Diese Analyse wurde von mir in Norwegen unternommen, als ich noch unbekannt mit den Eigenschaften des Lanthans war. Leider hatte ich nicht Material genug, sie in Berlin zu wiederholen.

Gadolinit von Hitterön. Die Bestandtheile dieses Minerals sind: Kieselerde, Beryllerde, Yttererde, Eisenoxydul, Ceroxydul, Lanthanoxyd, Kalkerde. Sie unterscheiden sich also dadurch von denen des vorigen, dass, für Thonerde und Manganoxydul, Beryllerde hinzutritt. Das analytische Verfahren blieb also im Wesentlichen ganz dasselbe wie das vom Orthit von Fille-Fjeld, namentlich da die Beryllerde, gleich der Thonerde, durch Kochen mit kaustischem Kali getrennt werden konnte. Ich erhielt auf diese Weise nahe an 2 p. C. Beryllerde. Ich unterwarf nun das beim Kochen mit kaustischem Kali zurückgebliebene Eisenoxyd noch einer weitern Prüfung. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst und mit einem grossen Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak versetzt. Die so erhaltene eisenhaltige Beryllerde wurde nun abermals in Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali behandelt. Hierdurch schied sich jene geringe Menge Eisenoxyd ab, und aus der alkalischen Auflösung wurden noch über 7 p. C. Beryllerde erhalten. Dass hier keine Yttererde für Beryllerde gehalten ist, geht daraus hervor, dass sie sich sowohl in kohlensaurem Ammoniak, als in kaustischem Kali vollkommen löste, welches letztere nur eine unbedeutende Menge Kohlensäure enthielt. Auch durch das Verhalten vor dem Löthrohre gegen Kobaltsolution, so wie durch die eigenthümlich lockere Beschaf-

fenheit des geglühten Hydrats gab sich die Beryllerde als solche zu erkennen.

Bei der Abscheidung der Yttererde durch die vorhin angegebene Methode habe ich noch auf einige Umstände aufmerksam zu machen, die mir bei der Analyse des Orthits von Fille-Fjeld, wo die Menge der Yttererde nur gering war, früher entgangen waren. Wenn die Menge der Yttererde im Verhältniss zu Cer und Lanthan sehr gross ist, wie z. B. beim Gadolinit von Hitterön, so darf die Auflösung, in welcher man die Trennung derselben durch schwefelsaures Kali vornimmt, nicht zu concentrirt sein, weil sonst eine bedeutende Menge von Yttererde ebenfalls als Doppelsalz niedergeschlagen wird. Diess ist nun zwar in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali löslich; allein beim Auswaschen kann sehr leicht ein Theil bei den Doppelsalzen des Lanthans und des Cers zurückbleiben, besonders wenn man versäumt, die Aussüssflüssigkeit mit kaustischem Kali zu prüfen. Scheidet man aus diesen Doppelsalzen nachher beide Oxyde ab und trennt sie auf die von Mosander angegebene Methode, so wird man einen zu grossen Lanthangehalt bekommen; denn auch die Yttererde löst sich, gleich dem Lanthanoxyd, in verdünnter Salpetersäure.

Als die durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak erhaltene, vermeintlich reine Yttererde wieder mit Salzsäure übergossen wurde, löste sie sich mit starkem Brausen auf. Ich fällte diese Auflösung durch Ammoniak, filtrirte, trocknete, glühte und wog die so erhaltene Yttererde. Sie hatte sehr bedeutend an Gewicht abgenommen. Die von ihr abfiltrirte Flüssigkeit ward daher eingedampft, die ammoniakalischen Salze wurden durch Erhitzen vertrieben und der hierdurch erhaltene Rückstand wurde geglüht und gewogen. Er wies sich als reines Chlorkalium aus, dessen Menge, als kohlensaures Kali in Rechnung gebracht, genau dem Verluste der Yttererde gleich kam. Die zuerst erhaltene vermeintliche Yttererde war also ein Gemenge von Yttererde und kohlensaurem Kali gewesen, dadurch erzeugt, dass durch oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit, welche viel schwefelsaures Kali aufgelöst enthielt, ein Doppelsalz von oxalsaurem Yttererde-Kali gefällt wurde, welches sich durch Glühen in jenes Gemenge von Yttererde und kohlensaurem Kali umwandelte. Bei der Trennung der Yt-

tererde vom Eisen hat man also auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Man könnte diess allerdings vermeiden, wenn man Yttererde und Eisenoxyd zuerst durch Ammoniak fällte, wieder auflöste und nun durch oxalsaures Ammoniak trennte; allein die so erhaltene oxalsaure Yttererde ist noch schwieriger zu filtriren als jenes Doppelsalz. Auch das letztere muss längere Zeit hindurch an einem erwärmten Orte stehen. In einer Flüssigkeit, die kein schwefelsaures Kali aufgelöst enthält, könnte man die Trennung vielleicht am besten durch oxalsaures Kali bewirken.

Die Zusammensetzung des Gadolinits von Hitterön wurde folgendermaassen gefunden:

	IV.
Kieselerde	25,78
Beryllerde	9,57
Yttererde	45,67
Ceroxydul	1,81
Lanthanoxyd	4,75
Eisenoxydul	12,79
Kalkerde	0,34
	100,71.

Hinsichtlich des Gehaltes an Cer und Lanthan habe ich noch Folgendes zu bemerken. Das bei einem zweiten, qualitativen Versuche erhaltene Gemenge von Ceroxydul und Lanthanoxyd zeigte sich, nach Mosander's Angabe mit verdünnter Salpetersäure behandelt, völlig löslich darin. Es bleibt also zweifelhaft, ob jene 1,81 p.C. Ceroxydul wirklich vorhanden waren, oder ob das Mineral nur Lanthan enthält. Auch kann das Lanthanoxyd, aus vorhin angegebenen Gründen, leicht etwas yttererdehaltig gewesen sein.

Allanit von Snarum. Obgleich dieses Mineral dieselben Bestandtheile enthält wie der Allanit von Jotun-Fjeld, so ist es dennoch nur höchst unvollkommen aufschliessbar durch Säuren. Ich musste mich daher zur Zerlegung des Schmelzens mit kohlensaurem Natron bedienen. Die Masse wurde in Salzsäure gelöst, eingedampft, dann mit Wasser übergossen und, nach geschehener Lösung, die Kieselerde abfiltrirt. Hierauf war der Gang der Analyse ganz wie beim Allanit von Jotun-Fjeld. Die von diesem Minerale erhaltene Kieselerde ist nach dem Glühen stets röthlich durch Cer gefärbt. Es scheint, dass Kieselerde und

Ceroxyd (oder vielleicht auch Lanthanoxyd) sich unter gewissen Verhältnissen sehr innig verbinden können.

Aus zwei analytischen Untersuchungen ergaben sich die folgenden Resultate:

	V.	VI.
Kieselerde	35,75	34,00
Thonerde	15,49	16,40
Eisenoxydul	15,19	15,51
Ceroxydul	19,96	13,73
Lanthanoxyd		7,80
Kalkerde	11,25	11,75
Talkerde	0,77	0,56
	98,41	99,75.

Die grössere Menge Kieselerde bei der Analyse V dürfte vielleicht darin ihren Grund haben, dass eine kleine Menge Albit mit in die Analyse gekommen ist, indem derselbe sehr innig verwachsen mit dem Allanite vorkommt.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Allanits von Snarum mit der des Allanits von Jotun-Fjeld, so findet man durchaus keinen wesentlichen Unterschied zwischen beiden; dennoch aber ist das erstere Mineral in Säuren löslich und das andere nicht durch dieselben aufschliessbar. Beide Mineralien sind daher als *isomer* zu betrachten.

Cerin von Riddarhyttan. Die Art der Zerlegung dieses Minerals war genau dieselbe wie die des vorigen. Die Zusammensetzung des Cerins fand ich:

	VII.
Kieselerde	32,06
Thonerde	6,49
Eisenoxyd	25,26
Ceroxydul	23,80
Lanthanoxyd	2,45
Kalkerde	8,08
Talkerde	1,16
Wasser	0,60
	99,90.

Ich habe hierbei sämmtliches Eisen als Eisenoxyd in Rechnung gebracht; weiter unten werde ich mich jedoch näher über die Oxydationsstufe desselben in diesem Minerale aussprechen.

Eine auffallende Erscheinung beim Cerin ist die geringe Quantität Lanthan im Verhältniss zu der des Cers. Ich behandel jedoch das Gemenge beider ganz auf die nämliche Weise w zuvor, so dass hierdurch kein Irrthum entstehen konnte.

Chemische Formeln.

I. Allanit.

a) Auflösliche isomere Varietät.

1) Stromeyer; von Grönland:

		Atomenwerthe.	
Kieselerde	33,02		5,72
Thonerde	15,22		2,37
Eisenoxydul	15,10	3,44	
Ceroxydul	21,60	3,20	9,84.
Manganoxydul	0,40	0,09	
Kalk	11,08	3,11	

2) Scheerer; von Jotun-Fjeld:

	I.		
Kieselerde	34,69		6,00
Thonerde	15,58		2,42
Eisenoxydul	14,42	3,28	
Ceroxydul und Lanthanoxyd	19,65	2,91	
Manganoxydul	1,55	0,42	10,30.
Kalkerde	11,90	3,34	
Talkerde	1,09	0,35	

	II.		
Kieselerde	35,15		6,09
Thonerde	16,23		2,53
Eisenoxydul	15,55	3,54	
Ceroxydul	13,34	2,83	
Lanthanoxyd	5,80		10,27.
Manganoxydul	0,98	0,22	
Kalkerde	12,02	3,38	
Talkerde	0,78	0,30	

b) Unauflösliche isomere Varietät.

1) Scheerer; von Snarum:

I.

	I.		Atomenwerthe.
Kieselerde	35,75		6,20
Thonerde	15,49		2,41
Eisenoxydul	15,19	3,46	9,88.
Ceroxydul und Lanthanoxyd	19,96	2,96	
Kalkerde	11,25	3,16	
Talkerde	0,77	0,30	

II.

	II.		
Kieselerde	34,00		5,90
Thonerde	16,40		2,55
Eisenoxydul	15,51	3,53	10,17.
Ceroxydul	13,73	3,14	
Lanthanoxyd	7,50		
Kalkerde	11,75	3,30	
Talkerde	0,56	0,20	

Man überzeugt sich, dass diese Mineralien dreier verschiedener Fundorte ganz nach demselben Principe zusammengesetzt sind. Kieselerde, Thonerde und die 1 und 1 atomigen Basen stehen in allen in dem Atomenverhältnisse von 5 : 2 : 9, welches keine Formel natürlicher ausdrückt als:

$$2\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si} + 3\left.\begin{matrix}\dot{F}_3\\ \dot{C}_3\\ \dot{L}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Ca}_3\\ \dot{Mn}_3\end{matrix}\right\}\dddot{S} \text{ *)},$$

---

*) Anstatt des Gliedes:

$$3\left\{\begin{matrix}\dot{Fe}_3\\ \dot{Ce}_3\\ \dot{L}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Ca}_3\\ \dot{Mn}_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si},$$

welches später noch oft vorkommen wird, sollte man eigentlich schreiben:

$$\dot{Fe}_3\dddot{Si} + \left.\begin{matrix}\dot{Ce}_3\\ \dot{L}_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + \dot{Ca}_3\dddot{Si},$$

wo sich also die Basen beider Glieder auf gleicher Sättigung stufe, nämlich als Drittel-Silicate, befinden.

II. Orthit.

1) Berzelius; von Finbo:

			Atomenwerthe.
Kieselerde	36,25		6,27
Thonerde	14,00		2,18
Eisenoxydul	11,42	2,60	
Ceroxydul	17,39	2,58	
Yttererde	3,80	0,76	7,61.
Manganoxydul	1,36	0,30	
Kalkerde	4,89	1,37	

2) Berzelius; vom Gottliebsgange:

I.

Kieselerde	32,00		5,54
Thonerde	14,80		2,30
Eisenoxydul	12,44	2,83	
Ceroxydul	19,44	2,88	
Yttererde	3,44	0,68	9,35.
Manganoxydul	3,40	0,76	
Kalkerde	7,84	2,20	

II.

Kieselerde	32,18		5,58
Thonerde	14,81		2,31
Eisenoxydul	12,38	2,82	
Ceroxydul	20,51	3,04	
Yttererde	2 87	0,57	9,41.
Manganoxydul	3,36	0,75	
Kalkerde	7,96	2,23	

3) Scheerer; von Fille-Fjeld:

Kieselerde	34,93		6,00
Thonerde	14,26		2,22
Eisenoxydul	14,90	3,40	
Ceroxydul	21,43	3,18	
Yttererde	1,91	0,38	
Manganoxydul	0,85	0,19	10,40.
Kalkerde	10,42	2,92	
Talkerde	0,86	0,33	

indem Eisenoxyd, Ceroxydul und Kalkerde stets, der Haupts nach, in denselben Verhältnissen vorkommen und nur kleine Me derselben durch Mg, Mn ersetzt sind. Der Kürze wegen habe erstere Schreibart vorgezogen.

Von den vier angeführten Analysen stimmen die drei letzren sehr gut mit einander überein und geben das Atomen-
›rhältniss von Kieselerde zu Thonerde und den 1 atomigen Ba-
›n wie 5 : 2 : 9, also gerade dasselbe wie beim Allanit;
›lglich würde die Formel für den Orthit:

$$2\dddot{Al}\dddot{Si}+3\left.\begin{array}{l}\dot{Fe}_3\\ \dot{Ce}_3\\ \dot{L}_3\\ \dot{Y}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Mn}_3\\ \dot{Ca}_3\end{array}\right\}\dddot{Si}.$$

Der Orthit ist also nicht wesentlich vom Allanit verschie-
›n, sondern nur in sofern, als in ihm die Yttererde als iso-
orpher Bestandtheil auftritt. Wie wenig diess aber für die
atur des Minerals entscheidend sei, geht daraus hervor, dass
fenbar ein Uebergang aus dem Orthit in den Allanit stattfindet.
er Orthit von Finbo enthält etwa vier, der Orthit vom Gott-
›bsgange etwa drei und der von Fille-Fjeld nur gegen 2 p.C.
ttererde, und es könnte leicht der Fall sein, dass man einen
rthit fände, welcher nur Spuren von Yttererde enthielte und
so ganz auf der Grenze zwischen Orthit und Allanit stehen
ürde.

Was den Orthit von Finbo betrifft, so stimmt seine Zu-
ımmensetzung nur wenig mit der der übrigen; allein sie ist
nen doch ähnlich genug, um die Verwandtschaft dieses Mi-
›rals mit den andern Orthiten deutlich zu erkennen. Ehe wir
ıs bemühen, für diese Varietät eine besondere Formel ausfin-
g zu machen, könnte es wohl natürlicher sein, den Grund
ner Abweichung in einer möglichen Einmengung eines frem-
›n Minerals, oder vielleicht auch in einer Verwitterung zu
ıchen. Für letzteres würde der hohe Kieselerdegehalt und
e grosse Menge des Wassers sprechen.

III. Cerin.

1) Hisinger; von Riddarhyttan:

			Atomenwerthe.
Kieselerde	30,17		5,22
Thonerde	11,31		1,76
Eisenoxydul	18,65	4,25	
Ceroxydul	26,22	3,88	10,69.
Kalkerde	9,12	2,56	

2) Scheerer; von ebendaher:

Kieselerde	32,06		5,55
Thonerde	6,49		1,01
Eisenoxydul	22,73	5,18	
Ceroxydul	23,80	3,89	
Lanthanoxyd	2,45		11,79.
Kalkerde	8,08	2,27	
Talkerde	1,16	0,45	

Ich habe hierbei das Eisen als Oxydul in Rechnung gebracht, weil Hisinger vermuthet, dass es als solches im Mineral enthalten sei. Ich werde jedoch zeigen, dass man diess nicht wohl annehmen könne, sondern dass uns die Umstände auf eine andere Ansicht führen. Sowohl Hisinger's als meine Analyse weichen quantitativ von der des Allanits ab, obgleich dieselben Bestandtheile darin auftreten. Wenn wir aber auch annehmen, dass darin ein anderes Mineral sei, dem folglich eine andere Formel zukomme, so geben die berechneten Atomenverhältnisse durchaus kein genügendes Resultat. Durch die Vergleichung beider Analysen findet man, ausser kleineren Abweichungen, hauptsächlich darin einen erheblichen Unterschied, dass Hisinger 5 p. C. Thonerde mehr angiebt, als ich gefunden habe. Ich habe mich hierbei durch mehrfache Versuche überzeugt, dass bei meiner Analyse keine Thonerde bei den übrigen Bestandtheilen, namentlich nicht beim Eisen, zurückgeblieben ist. Wenn wir aber die Richtigkeit beider Analysen anerkennen, und nicht annehmen wollen, dass der Cerin ein Gemenge von Mineralien sei, wofür seine krystallinische Beschaffenheit durchaus nicht spricht, so bleibt nichts übrig als die Vermuthung, dass die Thonerde in diesem Minerale durch einen mit ihr isomorphen Körper theilweise ersetzt werde. Diess kann nun keiner mit grösserer Wahrscheinlich-

keit sein als Eisenoxyd. Auch die bräunliche Farbe des Pulvers spricht für diese Oxydationsstufe des Eisens. Es fragt sich jetzt aber, ob wir die *ganze Quantität* des Eisens als Oxyd annehmen sollen, oder nur *einen Theil* davon. Durch einen directen Versuch überzeugte ich mich, dass auch Eisenoxydul im Minerale vorhanden sei. Wird dasselbe nämlich fein gepulvert und mit Schwefelsäure gekocht, so erhält man es theilweise aufgeschlossen. Die hierdurch erhaltene Auflösung giebt alsdann mit Kaliumeisencyanid einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Steht es nun fest, dass der Cerin sowohl Eisenoxyd als Eisenoxydul enthält, so handelt es sich jetzt blos um deren relative Menge. Leider kann diese durch einen Versuch nicht ausgemittelt werden, da das Mineral zur vollständigen Zerlegung mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden muss. Da aber, nach den schon angeführten Untersuchungen des Hrn. Prof. G. Rose, die Krystallform des Cerins dieselbe ist wie die des Allanits, so ist es sehr natürlich, beide Mineralien nach derselben Formel zusammengesetzt zu vermuthen und folglich so viel Eisen als Eisenoxyd zu berechnen, als erfordert wird, um die 2 At. Thonerde des Allanits zu ergänzen. Der Erfolg dieses Verfahrens wird uns am besten über dessen Richtigkeit belehren. Folgendes sind die Resultate, welche sich ergeben, wenn man beide Analysen nach dieser Ansicht berechnet:

1) Hisinger; von Riddarhyttan:

			Atomenwerthe.
Kieselerde	30,17		5,23
Thonerde	11,31	1,76	2,09
Eisenoxyd	3,23	0,33	
Eisenoxydul	15,72	3,58	10,02.
Kalkerde	9,12	2,56	
Ceroxydul	26,22	3,88	
(Wasser u. zufällig. Kupferoxyd	1,27)		

2) Scheerer; von Snarum:

			Atomenwerthe.
Kieselerde	32,06		5,55
Thonerde	6,49	1,01	2,22
Eisenoxyd	11,86	1,21	
Eisenoxydul	12,03	2,74	9,35.
Kalkerde	8,08	2,27	
Ceroxydul	23,80	3,89	
Lanthanoxyd	2,45		
Talkerde	1,16	0,45	
(Wasser	6,60)		

Man kann wohl sagen, dass der Ausfall meine Hypothese gerechtfertigt habe. Beide Analysen geben sehr nahe das Atomenverhältniss von 5 : 2 : 9, und folglich kann man, mit Zuziehung der andern angeführten Gründe, wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, *dass Cerin, Allanit und Orthit nur durch Isomorphie von einander verschieden seien.* Die Formel für den Cerin würde demnach:

$$2\left.\begin{matrix}\ddot{\text{Al}}\\ \ddot{\text{Fe}}\end{matrix}\right\}\ddot{\text{Si}}+3\left.\begin{matrix}\dot{\text{Ce}}_3\\ \dot{\text{Fe}}_3\\ \dot{\text{Ca}}_3\\ \dot{\text{Mg}}_3\\ \dot{\text{L}}_3\end{matrix}\right\}\dddot{\text{Si}}.$$

Die Analyse des Cerins aus Mysore von Wollaston hat zu viel Verlust, als dass man einen zuverlässigen Schluss auf die Zusammensetzung dieses Minerals machen könnte. Dennoch will ich die stöchiometrische Berechnung zur Vergleichung hier anführen:

			Atomenwerthe.
Kieselerde	34,00		5,88
Thonerde	9,00	1,40	2,35
Eisenoxyd	8,36	0,95	
Eisenoxydul	21,27	4,84	7,77
Ceroxydul	19,80	2,93	

Es ergiebt sich hieraus also wenigstens eine Annäherung zum obigen Verhältnisse, die vielleicht grösser sein würde, wenn der stattgefundene Verlust nicht über 7 p.C. betrüge.

IV. Orthit von Ytterby.

Ich führe diese Varietät des Orthits deshalb besonders auf,
l die Analysen von Berlin mir zu beweisen scheinen, dass
eine eigene Species in dieser Classe von Mineralien bilde.
verschiedenen Quantitäten von Thonerde, welche Berlin
2 Analysen fand, scheinen es auch hier wahrscheinlich zu
hen, dass Eisenoxyd der ergänzende Bestandtheil sei. Ich
de deshalb die Atomenverhältnisse, nach diesem Principe
echnet, anführen.

	I.		Atomenwerthe.
Kieselerde	36,24		6,28
Thonerde	8,18	1,27	2,30
Eisenoxyd	9,06	1,03	
Yttererde	29,81	5,94	
Ceroxydul	4,98	0,74	
Kalkerde	5,48	1,54	8,56.
Talkerde	0,61	0,24	
Kali u. Natron	0,61	0,10	
	II.		
Kieselerde	33,60		5,82
Thonerde	12,58	1,96	2,33
Eisenoxyd	3,62	0,37	
Eisenoxydul	10,23	2,33	
Yttererde	20,83	4,15	
Ceroxydul	4,56	0,67	
Kalkerde	9,59	2,70	10,57.
Talkerde	1,60	0,62	
Kali u. Natron	0,62	0,10	

Die Analyse I giebt kein gutes Resultat, während dage-
die Analyse II mit der grösstmöglichen Schärfe das Atomen-
hältniss 5 : 2 : 9 repräsentirt. Wenn ich daher die Formel

$$2\left.\begin{matrix}\ddot{\bar{Al}}\\ \ddot{\bar{Fe}}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+3\left.\begin{matrix}\dot{Y}_3\\ \dot{Ce}_3\\ \dot{L}_3\\ \dot{F}_3\\ \dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}$$

für den Orthit von Ytterby aufstelle, will ich die Richtigkeit derselben gerade nicht mit derselben Bestimmtheit behaupten wie beim Cerin, sondern nur deren *Wahrscheinlichkeit* hervorheben. Da diess Mineral durch Säuren zerlegbar ist, so wird man analytisch die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul ausmitteln und dadurch die Wahrheit meiner Vermuthung prüfen können.

V. Gadolinit.

Betrachten wir sämmtliche vorher angeführte Analysen von Gadoliniten, so scheinen daraus zwei wesentliche Unterschiede dieser Mineralien hervorgehen. Es sind diess nämlich die *beryllerdefreien* und die *beryllerdehaltigen* Gadolinite. Da die Beryllerde als eine 2- und 3atomige Base betrachtet wird, so muss sie in den beryllerdehaltigen Gadoliniten ein besonderes Glied bilden, welches von dem der 1- und 1atomigen Basen verschieden ist. Allein diese Erde tritt in so abweichenden Mengen auf, dass diese Annahme noch nicht hinreicht. Es müsste alsdann noch in den Gadoliniten ein Bestandtheil vorkommen, welcher die fehlenden Mengen der Beryllerde ersetzte, wozu sich, ähnlich wie beim Cerin, kein mehr wahrscheinlicher Bestandtheil fände als Eisenoxyd. Jedoch die so abweichend gefundenen Mengen von Beryllerde könnten auch noch in einem andern Umstande ihren Grund haben. Das von Hrn. Grafen Schaffgotsch entdeckte Verhalten einer Auflösung von Beryllerde in kaustischer Kalilauge beim Kochen, kann bei diesen Analysen sehr leicht bewirkt haben, dass der Beryllerdegehalt zu gering und der Gehalt an Eisenoxydul deshalb zu gross gefunden wurde. Bei der Anwendung des bernsteinsauren Ammoniaks als Fällungsmittel des Eisens hat man aber ein noch ungenaueres Resultat erhalten; denn wenn man die eisenoxydhaltige Auflösung so weit durch Ammoniak sättigt, als es zur genauen Fällung des Eisenoxyds zu geschehen pflegt, so schlägt bernsteinsaures Ammoniak zugleich auch die Beryllerde nieder. Da ich aber voraussetze, dass man sich des bernsteinsauren Ammoniaks, wo es überhaupt angewandt wurde, nicht eher werde bedient haben, als bis man sich durch kaustisches Kali von der Abwesenheit der Beryllerde überzeugt hatte, und da beim Kochen der Kalilauge zwar *ein Theil*, aber *nicht alle*

Beryllerde niedergeschlagen wird, so können einzelne der Analysen wohl zu wenig Beryllerde angeben, allein die Anwesenheit derselben kann nicht gänzlich übersehen worden sein. Trotz dem früher nicht bekannten Verhalten der Beryllerde gegen Kaliauflösung ist es daher dennoch sehr wahrscheinlich, dass es *beryllerdefreie* und *beryllerdehaltige* Gadolinite giebt. Zu den ersteren würden gehören: 1) der Gadolinit von Finbo, 2) der von Brodbo, 3) der von Ytterby; zur zweiten Classe dagegen die Gadolinite: 1) von Kårarfvet, 2) von Fahlun, 3) von Hitterön und 4) der von Thomson und Steele analysirte Gadolinit von unbekanntem Fundorte. Allein nur in dem Gadolinit von Hitterön, da mir jenes Verhalten der Beryllerde bekannt war, wissen wir deren Quantität mit Zuverlässigkeit.

Betrachten wir also jetzt zuerst die beryllerdefreien Gadolinite und sehen wir, welchen Atomenverhältnissen ihre Bestandtheile entsprechen.

1) Berzelius; von Finbo:

			Atomenwerthe.
Kieselerde	25,80		4,47
Yttererde	45,00	8,95	
Ceroxydul	16,69	2,47	13,76.
Eisenoxydul	10,26	2,34	

2) Derselbe; von Brodbo:

Kieselerde	24,16		4,19
Yttererde	45,93	9,13	
Ceroxydul	16,90	2,50	14,21.
Eisenoxydul	11,34	2,58	

3) Berlin; von Ytterby:

	I.		
Kieselerde	25,62		4,44
Yttererde	50,00	9,94	
Ceroxydul	7,90	1,17	
Eisenoxydul	14,44	3,29	14,97.
Kalkerde	1,30	0,36	
Talkerde	0,54	0,21	

	II.		Atomenwerthe.
Kieselerde	25,26		4,38
Yttererde	45,53	9,05	
Ceroxydul	6,08	0,90	14,71.
Eisenoxydul	20,28	4,62	
Kalkerde	0,50	0,14	

Ich glaube, dass es nicht zu viel gewagt sei, wenn man annimmt, dass das Atomenverhältniss der Kieselerde zu den Basen in diesen Mineralien wie 1 : 3 ist. Die Analyse des Gadolinits von Finbo stimmt hiermit sehr gut überein, und wenn es die anderen weniger thun, nämlich meist einen Ueberschuss an Basen geben, so kann diess möglicher Weise darin seinen Grund haben, dass die analysirten Gadolinitstücke mit Magneteisen fein durchsprengt waren, wie ich vorhin eines gleichen Falles beim Allanit von Jotun-Fjeld gedacht habe. Noch wahrscheinlicher wird diess dadurch, dass ich in einem Stücke Gadolinit von Ytterby wirklich fein eingesprengtes Magneteisen gefunden habe, welches sich beim Pulvern des Minerals durch den Magnet ausziehen liess. Durch das blosse Ansehen wurde diese fremdartige Beimengung durchaus nicht verrathen. Das Stück, obwohl auf einigen Stellen etwas verwittert und mit einem Anfluge von kohlensaurer Yttererde überzogen, war an anderen vollkommen glänzend und homogen. Es ist also sehr leicht, diese Einmischung zu übersehen, und alsdann muss natürlich die Menge der Basen im Verhältniss zur Kieselerde zu gross ausfallen.

Was nun die beryllerdehaltigen Gadolinite anbetrifft, so lässt sich über deren stöchiometrische Constitution nicht eher etwas mit Gewissheit sagen, als bis deren Beryllerdegehalt mit grösserer Genauigkeit erforscht ist. Den Gadolinit von Hitterön untersuchte ich auch zugleich auf den relativen Gehalt von Eisenoxyd und Eisenoxydul. Eine fein gepulverte Quantität desselben wurde nämlich in einer Göttinger Flasche mit Salzsäure übergossen und zugleich etwas kohlensaures Ammoniak in Stükken hinzugesetzt, um die Flasche mit einer Atmosphäre von Kohlensäure zu füllen. Darauf wurde das Ganze zur völligen Zersetzung erwärmt und dann feste kohlensaure Baryterde hineingeworfen, um nach der Methode von Fuchs das Eisenoxyd zu fällen, während das Eisenoxydul aufgelöst blieb. Nach ei-

nem schnellen Aufkochen wurde schnell filtrirt. Das Eisenoxyd wurde nachher von der überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Baryterde getrennt und das Eisenoxydul aus der durchfiltrirten Flüssigkeit abgeschieden, nachdem es vorher in Oxyd umgewandelt worden war. Es wurden auf diese Weise 1,23 p.C. Eisenoxyd erhalten, und die Zusammensetzung des Gadolinits von Hitterön wäre demnach:

Kieselerde	25,78
Beryllerde	9,57
Eisenoxyd	1,23
Eisenoxydul	11,68
Yttererde	45,67
Ceroxydul und Lanthanoxyd	6,56
Kalkerde	0,34.

Rechnet man nun das Eisenoxyd als isomorphen Bestandtheil zur Beryllerde und versucht ein einfaches Atomenverhältniss zwischen Kieselerde, den 2- und 3atomigen und den 1- und 1atomigen Basen zu finden, so glückt dieses durchaus nicht, sondern man bekommt sehr unwahrscheinliche Formeln. Es fragt sich daher, ob jene kleine Quantität Eisenoxyd nicht von einer theilweisen Verwitterung des Minerals herrühre, oder ob sich nicht eine Quantität Eisenoxydul während jener Trennungsmethode oxydirt habe? Aber auch selbst wenn man die Beryllerde als einzigen 2- und 3atomigen Bestandtheil annimmt, ergiebt sich noch keine Formel. Rechnet man dagegen die Beryllerde zu den 1- und 1atomigen Basen, so erhält man dasselbe ganz einfache Atomenverhältniss wie beim beryllerdefreien Gadolinit, nämlich 1 : 3. Es würde diess also sehr dafür sprechen, dass man die Beryllerde als 1- und 1atomige Base betrachten müsse, wie schon v. Kobell es seit längerer Zeit thut. Für diese Ansicht spricht auch die Thatsache, dass sie nicht durch Kochen mit kohlensaurem Baryt aus ihrer Auflösung gefällt wird, was doch mit Eisenoxyd und Thonerde der Fall ist. In dem gefällten Eisen war zwar etwas Beryllerde enthalten; allein bei weitem die grösste Menge blieb aufgelöst. Ich halte jedoch diese Gründe für nicht entscheidend genug, um mit Bestimmtheit jene Ansicht zu begründen.

So viel scheint mir ausgemacht, dass der beryllerdefreie Gadolinit nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Y}_3\\ \dot{C}e_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}$$

zusammengesetzt ist. Dass in ihm die fehlende Beryllerde nicht durch Eisenoxyd ersetzt ist, habe ich durch einen directen Vergleich bewiesen, indem ich Gadolinit von Finbo auf die beschriebene Weise mit kohlensaurer Baryterde behandelte, wodurch nur eine ganz unbeträchtliche Spur Eisenoxyd abgeschieden wurde. Auch Ceroxyd ($\ddot{C}e$) enthielt dieser Gadolinit nicht, was daraus hervorging, dass eine fein gepulverte Quantität desselben, mit concentrirter Salzsäure übergossen und ein Goldblatt hinzugesetzt, nach 24stündigem Stehen keine goldhaltige Auflösung gab, die durch Zinnchlorür ihre Farbe im Geringsten veränderte. Wenn man also die Beryllerde als 2- und 3atomige Base betrachtet, so folgt daraus, dass der beryllerdefreie und der beryllerdehaltige Gadolinit zwei Mineralien von ganz verschiedenen Formen seien. Ich gestehe jedoch, dass ich diess nicht glaube. Völlige Aufklärung über diesen zweifelhaften Punct kann man nur durch sorgsame Wiederholung der Analysen der verschiedenen Gadolinite erhalten, wobei vorzüglich Folgendes zu beobachten wäre:

1) dass man sich versicherte, keinen magneteisenhaltigen Gadolinit zu analysiren;

2) dass man zur Trennung der Beryllerde nur kalte Kalilauge anwendete;

3) dass man bei der Trennung der Yttererde vom Cer und Lanthan sich vorsähe, dass bei der letztern keine Yttererde zurückbliebe (wie man diess so viel als möglich verhüten könne, ist oben erwähnt worden);

4) endlich, dass man berücksichtigte, dass eine Quantität Eisen auch als Eisenoxyd im Minerale enthalten sein kann.

Ausserdem sollten auch noch zuvor genau die Atomgewichte des Cers und Lanthans ausgemittelt sein, da es scheint, als fänden sich beide Metalle nicht in dem gewöhnlichen Verhältnisse von 2 : 1 in den Gadoliniten. Aber nur etwa für dieses Verhältniss passt das bisher angenommene Atomgewicht des Cers. Sehr gern hätte ich alle diese zweifelhaften Puncte noch durch Versuche aufgeklärt, wenn es mir nicht durch Mangel an Zeit und Material unmöglich gemacht worden wäre.

Auch in den nächsten zwei Jahren sehe ich keine Gelegenheit hierzu ab, und es sollte mich daher sehr freuen, wenn irgend ein Freund analytischer Mineraluntersuchungen sich diess schwierige, aber gewiss sehr interessante und in seinen Folgen fruchtbare Thema zum Gegenstande einer Arbeit wählen wollte.

Ueber einige merkwürdige Erscheinungen beim Glühen dieser Mineralien.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass ein Stück Gadolinit, bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, plötzlich eine Lichtentwickelung, ähnlich einer Verglimmung, zeigt. Auch der Gadolinit von Hitterön zeigt diese merkwürdige Erscheinung. Wendet man hierzu grosse Stücke an, welche man in einen theilweise bedeckten Platintiegel legt, um das Mineral (zum bessern Wahrnehmen der Erscheinung) im Dunkeln zu halten, so sieht man beim Eintreten des erforderlichen Hitzegrades plötzlich von dem am stärksten erwärmten Puncte des Minerals aus gleichsam einen Feuerstrom sich durch dasselbe bewegen. Man hat vermuthet, dass diess von einer veränderten Anordnung der Atome herrühre, ohne jedoch näher auf den eigentlichen Hergang hierbei einzugehen. Nach meinen Versuchen hierüber wird eine solche Atomversetzung sehr wahrscheinlich gemacht, und zwar keine blosse Aenderung der relativen Lage derselben, sondern eine wirkliche Aneinanderrückung. Der Gadolini von Hitterön verändert nämlich nach jenem Erglühen sein spec. Gewicht ziemlich bedeutend. Vor dem Glühen fand ich dasselbe gleich 4,35 und nach demselben 4,63. Es hat sich also um 0,28 vergrössert, woraus folgt, dass der Gadolinit nach eingetretener Lichterscheinung nur 0,9395 seines vorigen Raumes einnimmt. Ich wandte zu den Versuchen hierüber jedesmal Quantitäten von etwa 3,5 Gr. an, so dass diese Zahlen hinreichende Zuverlässigkeit haben. Auch beobachtete ich die Vorsicht, den geglühten Gadolinit, welcher voller ganz feiner Sprünge war, vorher zu pulvern, um kein zu geringes spec. Gewicht zu erhalten. Jedoch ward hierdurch nur eine geringe Veränderung des Resultates bewirkt. Das spec. Gewicht der geglühten Stücke war 4,61 und das des Pulvers derselben 4,63.

Dieses interessante Verhalten des Gadolinits leitete mich darauf, dieselbe Eigenschaft auch bei anderen Mineralien zu

suchen. Zuerst prüfte ich die von mir in dieser Abhandlung beschriebenen und fand, dass der Orthit von Fille-Fjeld und der Allanit von Jotun-Fjeld ganz dieselbe Erscheinung zeigen. In der folgenden kleinen Zusammenstellung hat man eine Uebersicht der Gewichtsverhältnisse und der Grösse der Contraction dieser drei Mineralien:

	Spec. Gew. vor der Feuerer-scheinung.	Spec. Gew. nach der Feuerer-scheinung.	Volumenver-minderung.
Gadolinit von Hitterön	4,35	4,63	0,9395
Orthit von Fille-Fjeld	3,65	3,94	0,9264
Allanit von Jotun-Fjeld	3,54	3,76	0,9417.

Man ersieht hieraus, dass die Volumenverminderung eine fast gänzlich constante ist, nämlich sich etwa dem Bruchtheile 0,94 nähernd. Dass übrigens dieses Phänomen nicht in dem Entweichen flüchtiger Bestandtheile dieser Mineralien begründet ist, ergiebt sich daraus, dass der Gadolinit so gut wie gar nichts an seinem absoluten Gewichte verliert. 3,390 Gr. Gadolinit wogen nach dem Glühen 3,384 Gr. Die anderen beiden Mineralien enthalten zwar mehr Wasser, jedoch, wie man aus den vorn angeführten Analysen ersieht, ebenfalls nur unbeträchtliche Quantitäten. Jedenfalls lege ich jedoch auf meine Versuche mit dem Gadolinit das grösste Gewicht, weil er einerseits beim Glühen sein absolutes Gewicht fast gar nicht ändert, und andererseits, weil mir grössere und reinere Stücke davon zu Gebote standen, als von irgend einem der übrigen Mineralien.

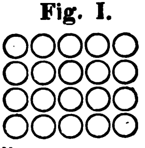
Was den Allanit von Snarum und den Cerin von Riddarhyttan betrifft, so zeigen dieselben nach dem Glühen nur unbedeutende Veränderungen des spec. Gewichtes; allein *sie besitzen auch nicht jene ausgezeichnete Eigenschaft des plötzlichen Erglühens.* Das spec. Gewicht des erstern Minerals ist = 3,79 und das des letztern = 3,77 — 3,80, also fast ganz dasselbe als das des erstern. Diesem spec. Gewicht (wie man aus der obigen kleinen Tabelle sieht) nähern sich aber die spec. Gewichte des *geglühten* Allanits von Jotun-Fjeld und des *geglühten* Orthits von Fille-Fjeld bedeutend. In der That sind diese Mineralien durch das Glühen auch in anderer Hinsicht in

die ersteren übergegangen; *denn nach dem Eintreten der Feuererscheinung sind beide so wenig aufschliessbar durch Säuren, wie der ungeglühte Allanit von Snarum und der ungeglühte Cerin von Riddarhyttan.* Also: *das Vermögen eines Minerals, von Säuren aufgelöst zu werden, hängt nicht blos von der Beschaffenheit seiner Bestandtheile ab, sondern auch von der engern oder weitern Gruppirung der Atome.*

Die annähernde Constanz in der Volumenveränderung der pyrognomischen Körper (wie man diejenigen nennen könnte, welche beim Erhitzen, ohne wirkliches Verbrennen, „feuererzeugend" sind) führte mich darauf, den Grund dieser Erscheinung näher zu durchdenken. Die dynamische Ansicht von der Beschaffenheit der Materie giebt hierzu durchaus keinen Anhaltspunct, und man ist gezwungen, sich zur atomistischen zu wenden. Denken wir uns zuerst, was das Natürlichste sein wird, alle Atome als Kugeln von gleicher Grösse, so können dieselben *in einer Fläche* hauptsächlich auf zweierlei Weise geordnet sein, nämlich:

1) dass je eine Kugel von vier anderen (Fig I), und

Fig. I.



2) dass jede derselben von sechs anderen berührt wird (Fig. II).

Fig. II.

Einen Körper können wir nun als aus vielen solchen über einander geschichteten Atomlagen zusammengesetzt betrachten. Berücksichtigen wir jetzt nur die Atomgruppirung von Fig. II. Das Uebereinanderschichten solcher Atomlagen kann auf dreierlei Weise geschehen:

a) Dass Kugel auf Kugel zu ruhen kommt, dass also eine Senkrechte aus dem Mittelpuncte einer obern Kugel durch die Mittelpuncte aller unter ihr liegenden geht. In diesem Falle würde jede Kugel ringsum von 8 anderen berührt werden.

b) Dass jede Kugel einer obern Reihe auf 2 der untern Reihe ruhte, wodurch also jede von 10 Kugeln tangentirt würde.

c) Dass jede Kugel einer obern Reihe auf 3 unter ihr liegenden ruhte. Alsdann würde jede Kugel von 12 sie berührenden umgeben sein.

Letztere Art der Anordnung ist die engste, welche zwischen kugelförmigen Atomen gleicher Grösse stattfinden kann. Nehmen wir nun an, die Atome des Gadolinits kämen durch jene Feuererscheinung in diese letztere Lage *c* und sie hätten vorher die nächst engste Gruppirung *b* gehabt, so lässt sich durch eine leichte Rechnung finden, um wie viel sich hierdurch das Volumen des Minerals verändert hat. Durch eine leichte Betrachtung ist nämlich einzusehen, dass das Volumen von *b* sich zu dem Volumen von *c* verhalten müsse wie die Höhe eines gleichseitigen Dreiecks zur Höhe eines regulären Tetraëders, dessen Kanten gleich den Seiten des erstern sind. Nennen wir die Höhe des gleichseitigen Dreiecks H, die des regulären Tetraëders h, ferner die Seite des erstern (= der Kante des letztern) R, und endlich die Volumenverminderung von *c* in Bezug auf *b* = V, so findet man:

$$\text{I.}\quad H = \tfrac{1}{2}R\sqrt{3}$$

$$\text{II.}\quad h = R\sqrt{\tfrac{2}{3}}$$

$$\text{III.}\quad V = \frac{h}{H} = \tfrac{2}{3}\sqrt{2} = 0{,}9432.$$

Diess ist in der That eine merkwürdige Uebereinstimmung mit dem durch Versuche aufgefundenen Coëfficienten. Allein der Zufall ist der grösste Spötter der Naturwissenschaften Derselbe könnte auch hier sein Spiel getrieben haben. Es wäre demnach sehr wünschenswerth, auch bei anderen Allanit- und Gadolinitarten ähnliche Beobachtungen anzustellen. Durch die stets bereite Güte des Hrn. Prof. G. Rose erhielt ich ein Stück Gadolinit von Ytterby von einer für diess Mineral bedeutenden Grösse, welches ich zu Versuchen hierüber bestimmte. Leider gab mir dasselbe kein genügendes Resultat, weder ein verneinendes noch ein bejahendes. Obgleich nämlich dieser Gadolinit die Feuererscheinung sehr deutlich zeigte, wurde sein spec. Gewicht hierdurch nur sehr unerheblich verändert. Diess würde nun meine Theorie sogleich über den Haufen werfen, wenn

nicht folgende Umstände hierbei in Betracht kämen: 1) befand sich der angewandte Gadolinit von Ytterby offenbar in einem Zustande theilweiser Zersetzung. Er sah nach dem Glühen nicht mehr homogen aus, sondern war von bräunlichen Streifen durchzogen. Die ungeglühten Stücke waren theilweise mit einem Anfluge von kohlensaurer Yttererde bedeckt; 2) war derselbe, obgleich sein Aeusseres nichts davon verrieth, innig mit Magneteisenstein durchsprengt und hatte deshalb kein grünlich-graues Pulver wie der Gadolinit von Hitterön, sondern ein dunkelgrauschwarzes; 3) endlich decrepitirten die Stücke bei eintretender Feuererscheinung auf das Heftigste und verwandelten sich theilweise in einen feinkörnigen Sand. Dieses Phänomen, welches der Gadolinit von Hitterön nicht im Geringsten zeigt, beweist am besten, dass der Gadolinit von Ytterby sich in einem ganz veränderten Zustande befand.

Die Seltenheit dieser Classe von Mineralien hat es mir unmöglich gemacht, meine Versuche noch weiter auszudehnen, zumal da es hierbei erforderlich ist, grössere, von jeder Einmengung freie und völlig frische Stücke anzuwenden. Ich muss also jene Thatsachen einstweilen vereinzelt stehen lassen. Die darüber aufgestellte Theorie dürfte wohl erst dann Werth erhalten, wenn mehrfache Versuche sie bestätigten. Ich habe sie deshalb auch nur in ihren Grundzügen ausgesprochen und werde sie erst dann ausführlicher entwickeln, wenn eine grössere Anzahl von Thatsachen für sie spricht. Nur so viel will ich noch andeuten, dass sich Mitscherlich's schöne Entdeckung von der ungleichen Ausdehnung gewisser krystallisirter Mineralien durch Erwärmung durch eine ähnliche atomistische Theorie erklären lässt.

Ich will jetzt noch einige andere Erscheinungen hier anreihen, die mit dem Glühen dieser Mineralien verbunden sind. Der Gadolinit verliert dadurch seine schwarze Farbe und einen grossen Theil seiner Undurchsichtigkeit. Er wird bouteillengrün und man kann jetzt durch die Oberfläche des Minerals ein Stück hineinsehen. Auch die Farbe seines Pulvers hat sich geändert. Sie ist bedeutend blässer, fast weiss geworden und hat den Stich in's Grüne verloren. Endlich scheint er auch an Härte zugenommen zu haben; jedoch ist diess schwierig mit Sicherheit zu bestimmen, da die Stücke des geglühten Gado-

linits, der vielen feinen Sprünge wegen, äusserst leicht zerbrechen. Weit weniger auffallend sind diese Farbenveränderungen bei dem Allanit von Jotun-Fjeld. Natürlich kommt es bei der Farbe des Pulvers sehr auf den Grad der Feinheit an; allein beim Gadolinit von Hitterön ist diese Farbenänderung so deutlich, dass sie keinem Zweifel unterliegt.

Dass die andern zwei pyrognomischen Mineralien diess nicht so deutlich zeigen, rührt vielleicht daher, dass sie mehr färbende Bestandtheile als der Gadolinit enthalten, nämlich etwa 35 p.C. Eisen, Cer und Lanthan, während der Gadolinit nur gegen 15 p.C. davon enthält. Es ist überhaupt höchst merkwürdig und kann nur von der Anordnung der kleinsten Theile herrühren, dass der Gadolinit bei so wenig färbenden Bestandtheilen eine so dunkle schwarze Farbe besitzt.

Es lag sehr nahe, auch einige Versuche über die specifische Gewichtsveränderung solcher Körper anzustellen, die jene Feuererscheinung nicht zeigen. Bei den bis jetzt von mir untersuchten Körpern, deren Zahl allerdings noch klein ist, war das spec. Gew. nach dem Glühen dem vor demselben völlig gleich. Nach meiner Theorie liess sich diess auch erwarten, denn die Erfahrung lehrt uns, dass jede Zusammendrückung mit einer Entwickelung von Licht und Wärme verbunden sei. Es werden also wahrscheinlich nur alle pyrognomischen Körper durch Glühen eine Aenderung des specifischen Gewichtes erleiden. Die Zahl derselben ist nur gering, jedoch könnte sie, wenn man aufmerksamer auf diese Erscheinung sein wird, wohl noch vermehrt werden. Ausser den angeführten drei Mineralien zeigen noch folgende Körper beim Erhitzen das Phänomen der Lichtentwickelung: Titansäure, Tantalsäure, Eisenoxyd, antimonsaures Kupferoxyd, das Chromoxydul, der Uranotantal, Tschewkinit, Pyrochlor und der Euxenit. Bei dem letztern Mineral, welches ich in Poggend. *Annalen*, Bd. L. Heft 1 beschrieben habe, wurde die Feuererscheinung am Pulver bemerkt, jedoch hatte ich zu wenig davon, um sie an Stücken zu beobachten. Da sich Titansäure pyrognomisch zeigt, war es zu vermuthen, dass diess auch mit Rutil der Fall sein würde. Ich konnte jedoch an diesem Minerale weder Lichtentwickelung noch Vermehrung des spec. Gewichtes wahrnehmen. Eben so zeigte weder Brookit noch Sphen das Phänomen des Erglühens. Flussspath, wel-

cher bis zum Verschwinden des Phosphorescirens erhitzt worden war, hatte dasselbe spec. Gewicht wie der ungeglühte. Das Phosphoresciren scheint also eine Lichtentwickelung ganz anderer Art zu sein, als das Erglühen der pyrognomischen Körper.

Einige allgemeine Bemerkungen über Gadolinit, Allanit, Orthit und Cerin.

Fassen wir die in diesem Aufsatze von mir mitgetheilten analytischen Resultate zusammen, so geht daraus hervor, dass die vier genannten Mineralien einander sehr nahe stehen und dass einige derselben vielleicht kaum von einander getrennt zu werden verdienen. Bezeichnen wir mit $\dot{R}$ ein Glied isomorpher Bestandtheile, welches $\dot{Y}, \dot{Ce}, \dot{L}, \dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Mn}$ und vielleicht selbst geringe Mengen von $\dot{K}$ und $\dot{N}$ enthalten kann, so ist die Formel des beryllerdefreien Gadolinits:

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}.$$

Es spricht viel dafür, dass der beryllerdehaltige Gadolinit dieselbe Formel habe, oder mit anderen Worten, dass die Beryllerde eine 1- und 1atomige Base sei; allein durch die bestehenden Thatsachen halte ich diess bis jetzt für noch nicht genugsam erwiesen. Bezeichnet ferner $\dddot{R}$ ein Glied, in welchem vorzugsweise $\dddot{Al}$ auftritt, mehr oder weniger durch $\dddot{Fe}$ ersetzt, so ist die allgemeine Formel für Orthit, Allanit und Cerin:

$$2 \dddot{R} \dddot{Si} + 3 \dot{R}_3 \dddot{Si}.$$

Durch folgende Umstände entspringen die verschiedenen hierbei betheiligten Mineralien aus dieser Formel:

A. $\dot{R}$ *enthält Yttererde.*

a) $\dddot{R}$ besteht nur aus Thonerde: 1) Orthit.

b) $\dddot{R}$ besteht aus Thonerde und Eisenoxyd: 2) Orthit v. Ytterby (?).

B $\dot{R}$ *enthält keine Yttererde.*

a) $\dddot{R}$ besteht nur aus Thonerde.

α) Das Mineral ist löslich in Säuren: 3) Erste isomerische Form des Allanits (Allanit v. Grönland und Jotun-Fjeld).

β) Das Mineral ist unlöslich in Säuren:	4) Zweite isomerische Form des Allanits (Allanit v. Snarum).
b) $\ddot{R}$ enthält sowohl Thonerde als Eisenoxyd:	5) Cerin.

Höchst wahrscheinlich hat jedoch die Natur diese Mineralien nicht gesondert, wie es in dieser Aufstellung geschah, sondern es finden bestimmt Uebergänge aus dem einen in's andere statt, wie diess auch die verschiedenen Mengen Yttererde im Orthit vermuthen lassen. *Vielleicht sind die beiden isomerischen Formen die einzigen wesentlichen Unterschiede, welche bei diesen Mineralkörpern hervorzuheben sind.* Alsdann würden Orthit, Orthit von Ytterby, Allanit von Grönland und Jotun-Fjeld zur ersten, in Säuren löslichen, und Allanit von Snarum nebst Cerin zur zweiten, in Säuren unlöslichen isomeren Modification zu rechnen sein. Die Mineralien der ersten Modification dürften alsdann vielleicht alle *) durch Glühen unter Feuererscheinung in die zweite übergehen.

Zum Schlusse will ich noch ein Verzeichniss solcher Fundorte dieser Mineralien anführen, welche man bisher noch nicht in den Handbüchern findet. Alle mit einem Stern bezeichneten Fundorte sind von Mineralien aus der sehr ausgezeichneten Sammlung des Hrn. Dr. Tamnau in Berlin hergenommen, dessen Güte ich das Verzeichniss derselben verdanke.

I. Gadolinit.

Bei diesem Minerale sind nur folgende zwei Fundorte, als noch nicht allgemein bekannt, hinzuzufügen:

* 1) Lallarfved, bei Fahlun.

2) Hitterön, bei Flekkefjord im südlichen Norwegen.

II. Orthit und Allanit.

In Norwegen:

* 1) Ramfossen, bei Snarum; in weissem Feldspath.

---

*) Vom Orthit von Fille-Fjeld und Allanit von Jotun-Fjeld habe ich diess bereits bewiesen.

2) Lofthuus, bei Snarum; mit Albit, Hornblende, Apatit und Quarz.
* 3) Brewig; im Zirkonsyenit.
* 4) Laurvig; im weissen Feldspathe des Zirkonsyenits.
* 5) Arendal; mit rothem Albit.
* 6) Fredriksvärn; mit rothem Eläolith aus dem Zirkonsyenit.
7) Fille-Fjeld; unter unbekannten Verhältnissen.
8) Jotun-Fjeld; mit Albit.

In Schweden:

* 9) Lallarfved, bei Fahlun; mit weissem Albit.
* 10) Kongsholmen, bei Stockholm; in weissem Granit mit Zirkon. Auch im Granit des Thiergartens bei Stockholm.
* 11) Aker, in Södermanland; mit Amphodelith (?) und Pyrosclerit.
* 12) Tunaberg; mit Amphodelith in einem Gemenge von Sahlit, Kalk u. s. w.
* 13) Kärr-Grufva, in Södermanland; mit Magneteisenstein.
* 14) Gulsjö, in Wermeland; im Kalkstein.
* 15) Malsjö, in Wermeland; im Kalkstein.

In Finnland:

* 16) Laurila-Sacki; mit grauem Scapolith.
* 17) Hiramdale; mit grauem Scapolith.
* 18) Kimito; mit Idokras im Kalk.
* 19) Sillböhle-Eisengrube; in rothem Feldspath.
* 20) Helsinge; in rothem Albit.

In Nord-Amerika:

* 21) Nord-Killinge, in Connecticut; in grauem Granit.
* 22) Stonington, in Connecticut; in demselben Gestein.
* 23) Royalstone, in Massachusets; im Albit-Granit.
* 24) Haddam, in Connecticut; in dem bekannten Granitgange.
* 25) Bolton, in Massachusets; im Petalit.

Die Mineralien der meisten dieser Fundorte sind allerdings noch nicht hinreichend chemisch untersucht, um sie mit Sicherheit den hier in Rede stehenden anzureihen; allein wenn diess Verzeichniss auch nur dazu dient, die Aufmerksamkeit der mineralogischen Chemiker auf diese Classe von Mineralien zu leiten, so hat es seinen Zweck erfüllt.

Aus der Betrachtung der verschiedenen angeführten Arten des Vorkommens und der Fundorte ergiebt sich, dass diese Mineralien

nur in der nördlichen Erdhälfte gefunden worden sind. Ob diess Zufall sei, oder ob südlichere Gegenden noch nicht hinreichend durchforscht wurden, will ich einstweilen nicht entscheiden. So viel scheint mir jedoch ausgemacht, dass diese Mineralkörper nur Erzeugnisse der früheren, vielleicht sogar nur der frühesten Bildungsperiode unserer Erde sind. Sie gehören gleichsam zu den Erstgeborenen unter den Mineralien, wie diess überhaupt mit allen Mineralkörpern der Fall ist, welche Cer, Lanthan, Yttererde, Beryllerde, Thonerde und noch einige andere seltene Stoffe zu Bestandtheilen haben. Indem aber das Urgebirge wohl in keinen Ländern grossartiger hervortritt als in Norwegen, Schweden und Nord-Amerika, so kann hierin ganz einfach der Grund ihres dortigen hauptsächlichen Vorkommens liegen. Auch die pyrognomischen Eigenschaften einiger dieser Mineralien geben Anlass zu Betrachtungen. Da sich dieselben nämlich in solchen Gebirgsarten finden, von denen wir annehmen, sie seien einst unter hohem Druck geschmolzen gewesen, so erscheint es sehr paradox, dass sie unter solchen Verhältnissen nicht schon in jenen erglühten, in Säuren unlöslichen Zustand versetzt wurden, in welchem ihre kleinsten Theile in grösstmöglichste Nähe an einander gerückt sind. Sowohl die angenommene Glühhitze als der hohe Druck müssten hierauf unfehlbar hingewirkt haben. Dass diess nicht geschah, lässt sich nur dadurch erklären, dass die Erdrinde einer höchst langsam fortschreitenden Erkältung unterworfen war, durch welche die Atome dieser Mineralien bewogen wurden, jene losere Anordnung zu wählen, welche ihrem krystallinischen Zustande entspricht. Eine solche sich nur schleichend nähernde Erstarrung konnte es auch nur sein, welche das ganze krystallinische Urgebirge mit seiner zahllosen Menge von Krystallindividuen hervorbrachte. Es ist eine bekannte Thatsache, dass alle krystallinischen Gebirgsarten bei einer hinreichenden Glühhitze sich schmelzen lassen, aber dann als Gläser und Schlacken erstarren, nicht aber wieder einen krystallinischen Zustand annehmen, der dem vorigen ähnlich ist. Wären wir also im Stande, geschmolzenen Granit und erglühten Gadolinit einer solchen sehr allmähligen Abkühlung zu unterwerfen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass wir den erstern wieder krystallinisch und den zweiten wieder mit seiner pyrognomischen Eigenschaft erhalten würden. Es fragt sich

jetzt noch, wenn wir jene langsame Erstarrung der Erdrinde anerkennen und daraus die Entstehung der pyrognomischen Mineralien herleiten, wie die Bildung der zweiten isomeren, nicht pyrognomischen Modification des Allanits zu erklären sei. Natürlich nur dadurch, dass diese Mineralien entweder keine so langsame Abkühlung gehabt haben, oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, nachher einer schnell vorübergehenden Hitze ausgesetzt gewesen sind. Für geognostische Verhältnisse kann diese Betrachtung bei richtiger Würdigung von hohem Interesse sein.

Zuletzt können wir noch die Frage aufwerfen: warum ist es nur die Eigenschaft einer so kleinen Anzahl von Körpern, pyrognomisch zu sein? Man sollte meinen, jedes krystallisirte Mineral müsse durch Hitze, beim Uebergang in den glasartigen Zustand, jene Feuererscheinung zeigen, indem sich seine Atome näher an einander legen. Es kann nun hauptsächlich zweierlei Umstände geben, warum diess Phänomen nicht bemerkt wird: 1) können die Atome eines Minerals schon so geordnet sein, dass sie keiner grössern Annäherung fähig sind, und 2) kann der Zustand, wo die Atome sich anders ordnen (wo vielleicht die Krystallisationskraft durch eine andere anziehende Kraft besiegt wird), erst bei einem so hohen Hitzegrade eintreten, dass wir die Feuererscheinung nicht mehr wahrzunehmen vermögen. Letzteres kann sehr leicht bei allen schwer schmelzbaren Mineralien stattfinden. Dass aber ersteres zuweilen der Fall ist, kann man daraus schliessen, dass einige Mineralien, wie z. B. Vesuvian und Granat, nach den Versuchen von Magnus im geschmolzenen Zustande ein kleineres spec. Gewicht haben als zuvor. Diese Mineralien können nicht nur keine Feuerentwickelung beim Erhitzen zeigen, sondern sie werden beim eintretenden Schmelzpuncte sogar noch Wärme binden.

LXXX.

Die Quantitätsverhältnisse der unzerlegten Stoffe und das specifische Gewicht der Erde.

Von

J. KOOSEN in Dresden.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass das so merkwürdige und verschiedenartige Verhältniss der Atomgewichte der einfachen Stoffe unter einander nicht nur mit den physikalischen Eigenschaften derselben in Verbindung stehe, sondern dass es auch eine Relation zu einem allgemeinen kosmischen Gesetze habe.

Es scheint, *dass die Gewichte, in welchen sich die verschiedenen einfachen Stoffe mit einander verbinden, sich ebenfalls wie die Massen verhalten, in welchen sie, dem Gewichte nach, in der Erde vorhanden sind.* Der Beweis dafür beruht auf der Berechnung des spec. Gew. der Erde aus den Atomgewichten und spec. Gew. der Körper, welches Resultat sehr genau mit dem beobachteten übereinstimmt.

Bekanntlich lässt sich das spec. Gew. irgend eines Gemenges, von welchem uns die einzelnen Massen und die spec. Gew. jedes einzelnen Gemengtheiles bekannt sind, durch die Formel:

$$\frac{a+a_1+a_2+a_3+\ldots\ldots}{\frac{a}{s}+\frac{a_1}{s_1}+\frac{a_2}{s_2}+\frac{a_3}{s_3}+\ldots\ldots}=S$$

ausdrücken, wo a; a_1; a_2; $a_3\ldots\ldots$ die Masse der zum Gemenge angewandten Stoffe, s; s_1; s_2; $s_3\ldots\ldots$ ihre spec. Gew. bezeichnen.

Wenden wir diesen Ausdruck auf das obige Gesetz an, so stellen a; a_1; $a_2\ldots\ldots$ die Atomgewichte der unzerlegten Stoffe, s; s_1; $s_2\ldots\ldots$ aber ihre spec. Gew. vor, und wir können, wenn jenes Gesetz richtig ist, durch eine einfache Rechnung das spec. Gew. der Erde bestimmen. Ich will diese Rechnung, obgleich sie sehr leicht ist, hier so kurz wie möglich anführen, um einen augenscheinlichen Beweis von der Richtigkeit des Gesetzes zu geben. Von den uns bekannten 55 Körpern habe ich die Metalle:

Aluminium	Thorium	Tantal
Beryllium	Zirkonium	Vanadin
Yttrium	Cerium	Osmium und Lanthan

egen Unbestimmtheit ihres spec. Gew. weglassen müssen; doch ınn der dadurch begangene Fehler, wie ich nachher zeigen erde, nur von sehr geringem Einfluss auf das Resultat sein. ıs spec. Gew. des Sauerstoffes, Wasserstoffes und Fluors ıbe ich nach ihrem häufigsten Vorkommen in der Erde beımmt; eben so das des Kohlenstoffes; den Stickstoff habe ich ınz weggelassen, weil sein Vorkommen fast nur auf die Atɔsphäre beschränkt ist. Es sind also im Ganzen folgende 44 örper in Rechnung gebracht worden:

ıamen:	Atom-Gew.	Spec. Gew.	Atom Vol.	Namen:	Atom-Gew.	Spec. Gew.	Atom-Vol.
uerstoff	100	2,95	33,8	Kobalt	369	8,7	43
asserst.	6,24	0,16	39,0	Zink	404	6,9	59
ıhlenst.	76,4	1,1	69,0	Cadmium	697	8,6	81
hwefel	201	1,98	101	Blei	1294	11,4	113
len	494	4,32	115	Zinn	735	7,3	101
ıosphor	196	1,77	111	Wismuth	887	9,8	135
lor (fl.)	221	1,33	166	Uran	2711	7,0	387
om	489	2,96	165	Kupfer	395	8,9	44
ıd	789	4,94	159	Quecksilb.	1265	13,6	93
uor	117	0,88	133	Silber	1351	10,4	65
ır	136	3,0	45	Palladium	665	11,8	56
licium	277	3,0	92	Rhodium	651	11,0	59
ılium	489	0,86	566	Iridium	1233	19,5	63
ıtrium	290	0,93	311	Platin	1233	21,7	57
thium	80	3,0	26	Gold	1243	19,2	64
ıryum	856	5,2	166	Titan	303	5,8	57
rontium	547	5,2	103	Wolfram	1183	17,2	68
lcium	256	5,15	79	Molybdän	598	8,6	69
gnesium	158	2,0	78	Arsenik	470	5,9	79
ıngan	346	8,01	43	Chrom	352	5,0	70
sen	339	7,8	43	Tellur	801	6,0	133
ckel	369	8,28	44	Antimon	806	6,7	120
mma	6832,64	Summa	2688	Summa	19646	Summa	2016

Darnach ist die Summe der Gewichte = 26478,64
die Summe der Volumina = 4704.

Also das spec. Gew. der Erde =

$$= \frac{26478}{4704} = 5,63.$$

Dieses Resultat stimmt sehr genau mit den neuesten Beobhtungen über das spec. Gew. der Erde überein.

Diese sind von:

Cavendish, der es aus der gegenseitigen Anziehung von Massen berechnete als: 5,48,

nach Pendelversuchen von Drobisch berechnet als: 5,43, von Reich aus Versuchen mittelst der Drehwage als: 5,4 gefunden worden.

Zwar würde es zu viel gewagt sein, wenn man durch die nahe Uebereinstimmung dieser Berechnung mit andern Beobachtungen allein die Richtigkeit des oben ausgesprochenen Gesetzes beweisen wollte; noch weniger aber werden sich wohl durch die vorliegende Differenz von 0,2 des spec. Gew. der Erde dagegen Einwendungen machen lassen.

Man könnte behaupten, eben wegen der nahen Uebereinstimmung sei das Gesetz nicht richtig aus dem Grunde, weil wir einerseits vielleicht manche der einfachen Stoffe noch gar nicht kennen, andrerseits aber auch mehrere der schon bekannten Stoffe weggelassen sind. Dass sich deswegen ein Fehler in der Rechnung ergeben muss, ist nothwendig; es kommt also nur darauf an, die Grenze des begangenen Fehlers und seinen Einfluss auf das Resultat zu bestimmen. Die scheinbare Willkühr in der Auswahl der in Rechnung gebrachten Stoffe und die Vernachlässigung so vieler derselben dürften sich leicht entschuldigen lassen, denn es zeigt sich bei näherer Betrachtung der oben aufgestellten Formel, dass das Hinzutreten eines oder mehrerer Körper nur geringe Abweichungen im Resultate hervorbringen kann, sobald nur das Verhältniss der Masse zu dem spec. Gew. des neu hinzutretenden Körpers sich nicht zu sehr von dem der früher schon vorhandenen entfernt. Nehmen wir z. B. die Körper: Titan, Chrom, Baryum, Strontium, Calcium weg aus der Rechnung, so wird dadurch das Resultat, wie leicht zu sehen ist, vielleicht erst in der dritten oder vierten Decimale eine Aenderung erleiden, denn das Verhältniss ihrer Atomgewichte zu ihren spec. Gew. ist ein solches, dass die durch ihre Weglassung begangenen Fehler sich im Nenner und Zähler der obigen Formel fast völlig aufheben. Würden dagegen andere Körper, wie z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Platin, Chlor u. s. w. weggelassen, so würde jeder von diesen Stoffen schon auf die erste Decimale des Resultates einen beträchtlichen Einfluss auszuüben im Stande sein.

Ueberhaupt macht man bald die Bemerkung, dass diejenigen Körper, welche sich durch ihre eigenthümlichen Eigenschaften am meisten vor andern auszeichnen, eine grosse Aen-

derung in der Formel hervorbringen würden, was jedoch bei denen nicht der Fall ist, welche einen allgemeineren Charakter haben und in ihren Eigenschaften keine besonders hervorleuchtenden Eigenthümlichkeiten besitzen, wie jene oben zuerst genannten Stoffe; diess erklärt sich auch ganz natürlich, indem jener Einfluss auf die Formel nur von dem Verhältnisse des Atomgewichtes zum spec. Gew. abhängig ist und dieses wieder bei Körpern, die sehr entgegengesetzte Eigenschaften haben, ebenfalls sehr verschieden ist, indem zwischen den letzteren und jenem Verhältnisse eine uns noch unbekannte Relation stattfinden muss.

Um das Gesagte zu rechtfertigen, will ich hier ein Beispiel anführen, wie man schon aus wenigen Körpern ein annäherndes Resultat erhält, wenn jene nur so gewählt werden, dass sie sich in ihren Eigenschaften vor den übrigen Körpern besonders auszeichnen. Ich glaube hierzu am passendsten die folgenden wählen zu können.

Namen:	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvol.
Sauerstoff	100	2,95	34
Wasserstoff	6	0,16	39
Kohlenstoff	76	3,52	22
Chlor	221	1,44	165
Phosphor	196	1,77	110
Kalium	489	0,865	566
Blei	1294	11,445	113
Silber	1351	10,4	64
Eisen	339	7,84	43
Kupfer	395	8,9	44
Platin	1233	21,7	56

Daraus wird das spec. Gewicht des Gemenges

$$= \frac{5700}{1256} = 4,6.$$

Wir sehen, dass schon bei diesen wenigen, ziemlich willkührlich gewählten Körpern, welche sich jedoch in ihren Eigenschaften vor den übrigen besonders auszeichnen, das Resultat sich der Beobachtung nähert, und können daraus wohl auf den geringen Einfluss schliessen, welchen jene in der obigen mit 44 Stoffen angestellten Berechnung vernachlässigten Körper bewirken.

Ein anderer Fehler, womit der von mir berechnete Werth für das spec. Gew. der Erde behaftet sein muss, liegt wohl auch in den Höhlungen, welche sich an mehreren Orten der Erde vorfinden, zu deren Annahme wir durch vulcanische Thätigkeit und Erdbeben, durch Gasquellen und andere Beobachtungen berechtigt sind.

Auf solche Räume konnte bei unserer Berechnung keine Rücksicht genommen werden, und es ist die Erde nur als eine solide Masse betrachtet worden, während jene Dinge bei andern Beobachtungen einen nothwendigen Einfluss ausüben mussten. In der Aufstellung der Formel und in der Rechnung könnte schwerlich ein Fehler nachgewiesen werden, da ich die Atomgewichte unverändert nach Berzelius, die spec. Gew. nach den sichersten Quellen genommen habe.

Kaum braucht wohl erwähnt zu werden, dass obige Formel keineswegs, wie es auf den ersten Anblick scheinen könnte, das Mittel der spec. Gew. aller Körper darstellt; dieses Mittel ist nach meiner Berechnung ungefähr 7; wir würden dasselbe aus jener Formel ebenfalls erhalten können, wenn die einzelnen Summanden des Nenners einen einzigen Quotienten bildeten, dessen Zähler die Summe der Partialzähler, dessen Nenner die Summe der Partialnenner; d. h. wenn die Stoffe sich zu gleichen Quantitäten in der Erde befänden, so müsste das spec. Gew. derselben nahe 7, dem mittleren spec. Gew. jener 44 Elemente sein; nach unserer Berechnung sind *jedoch die Körper im Verhältniss ihrer Atomgewichte in der Erde vorhanden.*

Vielleicht dürfte das gewonnene Resultat, welches uns aus dem spec. Gew. der Erde auf die in ihr enthaltenen Mengen der einfachen Stoffe schliessen lässt, für die Chemie und Geognosie von einigem Interesse sein.

LXXXI.

Ueber die Sulfantimoniate und Sulfarseniate.

Von

C. RAMMELSBERG.

(Aus d. Ber. der Ber. Acad.)

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass das Antimonsulfid oder die der Antimonsäure proportional zusammengesetzte Schwefelungsstufe des Antimons sich mit basischen Schwefelmetallen verbindet und eine Reihe von Salzen bildet, welche durch manche ihrer Eigenschaften sehr interessant sind. Doch kannte man fast nur das Kalium- und Natriumsalz näher, weil besonders das letztere zur Darstellung des officinellen Goldschwefels in Anwendung gekommen ist. Alle sind so zusammengesetzt, dass der Schwefel der Basis und der Säure in dem Verhältnisse von 3 : 5 stehen. Alle Versuche, welche angestellt wurden, um Salze von anderen Sättigungsgraden hervorzubringen, blieben fruchtlos. Zersetzt man z. B. neutrales antimonsaures Kali durch Schwefelwasserstoffgas, so werden $^2/_3$ des sich bildenden Antimonsulfids abgeschieden, und ein Kaliumsulfantimoniat von der erwähnten Zusammensetzung bleibt aufgelöst. Kocht man die Auflösung eines alkalischen Sulfantimoniats mit Antimonsulfid, so wird dasselbe nicht aufgenommen, ein sehr bemerkenswerther Umstand, welcher die Sulfantimoniate durchaus von den Hyposulfantimoniten unterscheidet, welche diese Eigenschaft in hohem Grade besitzen, so dass die Bereitung des Kermes sich darauf gründet.

Die Sulfantimoniate der Alkali- und erdenbildenden Metalle sind ohne Ausnahme in Wasser löslich; krystallisirt erhält man das Kalium-, Natrium- und Baryumsalz; das erstere nimmt dabei 9 At. Krystallwasser auf, das Natriumsalz enthält deren 18 und das Baryumsalz 6 Atome. Die übrigen Verbindungen dieser Reihe konnten nicht in krystallinischer Form erhalten werden; durch Alkohol aus ihren concentrirten Auflösungen niedergeschlagen, bilden sie zum Theil schwere, ölartige Flüssigkeiten.

Bei weitem interessanter sind aber die Producte der wechselseitigen Zerlegung eines metallischen Sauerstoffsalzes durch ein alkalisches Sulfantimoniat, denn sie geben ein bisher noch

nicht gekanntes Beispiel von Zersetzungen zwischen Sauerstoffsalzen und Schwefelsalzen, wie man sie *a priori* nicht hätte vermuthen sollen. Vermischt man nämlich die Auflösung eines metallischen Sauerstoffsalzes mit der von einem alkalischen Sulfantimoniate, wozu man sich am besten des Natriumsalzes bedient, so ist der Erfolg verschieden, je nachdem das eine oder das andere dieser Salze vorherrscht.

Tröpfelt man das metallische Sauerstoffsalz in das Sulfantimoniat mit der Vorsicht, dass von letzterem ein Ueberschuss bleibt, so entspricht der Niederschlag in seiner Zusammensetzung dem alkalischen Sulfantimoniat; er ist bei den verschiedenen Metallen verschieden gefärbt, z. B. beim Zink- und Quecksilberoxyd orange, bei den meisten der übrigen Metalloxyde dunkelbraun oder schwarz. Beim Ausschluss der Luft zum Glühen erhitzt, verlieren diese Verbindungen Schwefel und verwandeln sich in Hyposulfantimonite, in denen die Schwefelmengen der Säure und Basis einander gleich sind. Es entwickelt sich dabei nur eine geringe Menge schwefliger Säure, durch den Sauerstoff der in den Gefässen befindlichen Luft gebildet.

Wenn man hingegen umgekehrt das alkalische Sulfantimoniat tropfenweise zu dem Metallsalze setzt und letzteres im Ueberschusse lässt, so erhält man einen Niederschlag, der häufig dasselbe Ansehen wie der auf entgegengesetztem Wege erhaltene zeigt, zuweilen jedoch nicht, so z. B. beim Quecksilberoxyd, wo er weiss ist. Bei dieser Fällung beobachtet man, dass die Auflösung des Metallsalzes sauer wird, in dem Grade, dass, wenn man mit dem Zusatz des Sulfantimoniats fortfährt, bald ein Zeitpunct eintritt, in welchem reines Antimonsulfid sich niederschlägt und Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt.

Die auf diese Art gebildeten Substanzen, welche man, um sie rein zu erhalten, mit der Flüssigkeit längere Zeit digeriren oder kochen muss, sind von den normalen Salzen darin verschieden, dass sie Sauerstoff enthalten und daher bei ihrer Zersetzung sauerstoffhaltige Producte liefern. So geben sie beim Erhitzen in Destillationsgefässen einen starken und anhaltenden Strom von *schwefliger Säure*, ohne dass Schwefel frei wird, und ferner ein Sublimat von Antimonoxyd, in den beiden bekannten Krystallformen dieses Körpers. Werden sie mit Ka-

lilauge erhitzt, so erleiden sie eine vollständige Zersetzung: man erhält ein Schwefelmetall, welches sich abscheidet, und eine farblose Auflösung, aus welcher Säuren Antimonsäurehydrat fällen, während im Gegentheil bei den normalen Salzen die Flüssigkeit gelb gefärbt ist und von Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Fällung von Antimonsulfid zerlegt wird. Da in den meisten Fällen das abgeschiedene Schwefelmetall rein ist und die Flüssigkeit kein Schwefelantimon enthält, so lässt sich daraus die Zusammensetzung dieser Substanzen vorher bestimmen, wie sie auch vielfältige Analysen bestätigt haben. Es müssen nämlich 8 At. Metall (Silber, Kupfer, Blei) gegen 2 At. Antimon, 8 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff vorhanden sein.

Was nun aber die innere Constitution dieser Verbindungen betrifft, so ist es nicht ganz leicht, darüber zu entscheiden, und man kann in dieser Beziehung zwei Vorstellungen haben. Entweder sind es Verbindungen von 1 At. normalem Schwefelsalz, welches 3 At. Schwefelmetall und 1 At. Antimonsulfid enthält, mit 5 At. Metalloxyd, und bei ihrer Bildung ist das Sauerstoffsalz, welches im Ueberschusse hinzukam, so zersetzt worden, dass dessen Basis sich mit dem gebildeten Schwefelsalze verband; oder es sind Gemenge aus 8 At. Schwefelmetall und 1 At. Antimonsäure, indem bei ihrer Bildung das Sauerstoffsalz durch das Sulfantimoniat so zersetzt wurde, dass der Schwefel des Schwefelnatriums und des Antimonsulfids sich mit 8 At. Metall verband, während 5 At. Sauerstoff an das Antimon, 3 an das Natrium traten.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden mehrfache Versuche angestellt, welche indessen theils für die eine, theils für die andere Ansicht sprachen.

Für die erste scheint die Bildung von Antimonoxyd beim Glühen zu sprechen; allein wenn man ein Schwefelmetall, z. B. Schwefelsilber, Schwefelblei, Schwefelkupfer (Cú), oder selbst wenn man Schwefel allein mit Antimonsäure erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure und es bildet sich Antimonoxyd.

Eine Gemenge von normalem metallischem Sulfantimoniat und Metalloxyd verhält sich beim Erhitzen und gegen Kaliauflösung ganz wie die fraglichen Substanzen.

Unter dem Mikroskop erblickt man in ihnen nichts hetero-

genes. Mit Weinstein und Wasser digerirt, löst sich nichts von der beim Eintrocknen gummiartigen Verbindung von Weinsteinsäure und Antimonsäure auf. Diese beiden zuletzt angeführten Gründe sind indess von geringerem Gewicht.

Für die zweite Ansicht, dass es nämlich Gemenge von Schwefelmetallen mit Antimonsäure seien, sprechen besonders folgende Gründe:

Es ist unwahrscheinlich, dass sich ein basisches Schwefelsalz mit noch mehr Basis in dem Verhältnisse verbinden sollte, dass, wenn man sich den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt denkt, die 8fache Menge von derjenigen vorhanden sein würde, welche in den neutralen Sulfantimoniaten oder denjenigen enthalten ist, welche den neutralen antimonsauren Salzen correspondiren.

Reines Antimonsulfid ist an und für sich schon fähig, metallische Sauerstoffsalze zu zersetzen, so dass sich Schwefelmetall abscheidet, gemengt mit Antimonsäure, welche sich aus der sauren Flüssigkeit zuweilen erst später niederschlägt.

Der vorzüglichste Grund für diese Ansicht ist aber das analoge Verhalten derjenigen basischen *Sulfarseniate*, deren Zusammensetzung dieselbe wie die der Sulfantimoniate ist. Fällt man mit einem solchen, z. B. mit dem sehr schön krystallisirenden Natriumsulfarseniat, ein im Ueberschusse vorhandenes metallisches Sauerstoffsalz, so enthält der Niederschlag, besonders wenn man das Ganze einige Zeit gekocht hat, nur Spuren von Arsenik; er ist reines Schwefelmetall, und die saure metallische Flüssigkeit enthält sämmtliches Arsenik als Arseniksäure. Die Auflöslichkeit dieses Körpers ändert, wie es scheint, allein der Vorgang, welcher beim Antimon der nämliche sein dürfte.

Diese Gründe machen mithin die zuletzt erwähnte Ansicht über die Constitution jener Antimonverbindungen am wahrscheinlichsten.

Wenn nicht alle Metalle diese Verbindungen von gleicher Zusammensetzung liefern, z. B. Zink, Nickel u. a. weniger Sauerstoff enthaltende, so können diess Gemenge sein, welche das normale Schwefelsalz enthalten, weil die entsprechenden Oxyde nicht so leicht und vollständig vom Antimonsulfid zersetzt werden, wie Silber-, Kupfer- oder Bleioxyd.

Ganz allein steht aber das Quecksilberoxyd da; fällt man Quecksilberchlorid durch ein alkalisches Sulfantimoniat, so enthält der Niederschlag 3 At. Schwefelquecksilber, 3 At. Quecksilberchlorid, 3 At. Oxyd gegen 1 At. Antimonsulfid. Doch steht dieses Verhalten andererseits wieder ganz im Einklange mit dem, was wir von der Zersetzung jener Salze durch andere Schwefelverbindungen, durch Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas wissen.

* * *

Es giebt aber auch Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Schwefelsalzen. Eine solche entsteht beim Auflösen von Antimonsulfid in kaustischem Kali. Diese Verbindung von Kaliumsulfantimoniat und antimonsaurem Kali, worin jenes Salz seinen gewöhnlichen Wassergehalt mit aufnimmt und worin beide Salze nicht auf gleicher Sättigungsstufe stehen, bildet sich ferner bei der Darstellung von Kaliumsulfantimoniat aus gewöhnlichem Schwefelantimon, Schwefel, kohlensaurem Kali und Aetzkalk. Sie krystallisirt in langen Nadeln und wird von kaltem Wasser theilweise zersetzt, beim Erhitzen jedoch ohne allen Rückstand aufgelöst.

LXXXII.

Ueber die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak und über ihre Zusammensetzungsweise.

Von

H. ROSE.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Die Verbindungen des Ammoniaks mit vielen Sauerstoffsalzen und mit den nicht flüchtigen Chlormetallen, welche in den meisten ihrer Eigenschaften so viele Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen haben, können analog den Verbindungen derselben mit Wasser betrachtet werden. Aber auch die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak, von welchen mehrere Hr. Rose früher mit denen zu vergleichen suchte, welche diese Chloride mit Phosphorwasserstoff hervorbringen, können eben so gut mit den Verbindungen verglichen werden,

welche sie mit Wasser bilden. Die Hydrate der flüchtigen Chloride sind zwar noch nicht hinlänglich bekannt, aber sie haben mit jenen ammoniakalischen Verbindungen das gemein, dass von beiden das Wasser und das Ammoniak nicht durch's Erhitzen getrennt, und dass das flüchtige Chlorid nicht leicht wieder aus ihnen dargestellt werden kann.

Die flüchtigen Chloride nehmen verschiedene Mengen von Ammoniak auf; aber eben so wenig, wie man die Menge des Krystallwassers oder des Ammoniaks in den Verbindungen derselben mit Sauerstoffsalzen und mit nicht flüchtigen Chlormetallen im voraus nach einem Gesetze bestimmen kann, ergiebt sich *a priori* die Menge des Ammoniaks, welche die flüchtigen Chloride aufzunehmen im Stande sind. Nur das scheint sich als ein empirisches Gesetz zu ergeben, dass die Chloride, deren Radical mit Sauerstoff eine stärkere Säure bildet, mehr Ammoniak aufnehmen als die, deren Radical mit Sauerstoff eine so schwache Säure erzeugt, dass sie mit Ammoniak keine entschiedene salzartige Verbindung eingeht.

Zu den ersteren Chloriden, deren Verbindungen mit Ammoniak untersucht worden sind, gehören die *flüchtigen Chloride des Titans, des Zinns, des Aluminiums, des Eisens, des Schwefels und des Antimons* (letzteres dem Oxyde entsprechend). Von diesen nehmen das Titanchlorid, das Aluminiumchlorid und der Chlorschwefel so viel Ammoniak auf, dass die Menge desselben gerade hinreicht, um mit dem Chlor des Chlorids Chlorammonium zu bilden, wenn das Chlorid die Bestandtheile des Wassers aufnimmt; die übrigen Chloride nehmen weniger Ammoniak auf. Man muss indessen jene Verbindungen nach der Behandlung mit Wasser nicht als Verbindungen von Chlorammonium mit Oxyden betrachten, sondern als ammoniakalische Verbindungen eigner Art, vergleichbar und ähnlich den Verbindungen mancher wasserfreier Säuren, namentlich der Schwefelsäure mit Ammoniak (Sulphat-Ammon). Schon die Auflöslichkeit der meisten dieser Verbindungen in Wasser, wenn auch das Oxyd, welches sie enthalten könnten, für sich in Wasser und in Auflösungen ammoniakalischer Salze unlöslich ist, macht diess wahrscheinlich, noch mehr aber der Umstand, dass in den Auflösungen dieser Verbindungen der Ammoniakgehalt nur zum Theil und lange nicht vollständig durch Platin-

chloridauflösung abgeschieden werden kann, wie diess auch bei den Auflösungen des Sulphat-Ammons und des Parasulphat-Ammons der Fall ist.

Von den Chloriden, deren entsprechende Oxyde stärkere Säuren bilden, verbinden sich nur das *Phosphor- und Arsenikchlorür* mit Ammoniak. Gerade die Radicale, welche mit Sauerstoff die stärksten Säuren erzeugen, bilden keine entsprechenden Verbindungen mit Chlor; wir kennen wenigstens keine Chloride, welche der Schwefelsäure, der Selensäure, der Chromsäure, der Salpetersäure, der Molybdänsäure, der Wolframsäure und der Arseniksäure entsprechen, und mehrere Chloride, welche zwar ziemlich starken Säuren entsprechen, scheinen sich nicht mit Ammoniak zu verbinden.

Der flüssige Chlorphosphor, PCl_3, nimmt 5 Doppelatome Ammoniak auf. Die Verbindung PCl_3+5NH_3 enthält so viel Ammoniak, dass sie, mit Wasser behandelt, Chlorammonium und neutrales phosphorichtsaures Ammoniumoxyd geben könnte. Das Arsenikchlorür, $AsCl_3$, verbindet sich nur mit 7 einfachen Atomen Ammoniak; die Verbindung $2AsCl_3+7NH_3$ würde bei der Auflösung in Wasser ausser Chlorammonium ein saures arsenichtsaures Ammoniumoxyd bilden können.

Die phosphorichte Säure ist offenbar eine weit stärkere Säure als die arsenichte Säure. Wir sehen hier, dass ein flüchtiges Chlorid, welches einer stärkeren Säure entspricht, mehr Ammoniak aufnimmt als ein Chlorid, das einer schwächeren Säure analog zusammengesetzt ist. Wir können daher mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass, wenn uns die Chloride des Schwefels, des Selens und des Arseniks, welche der Schwefelsäure, der Selensäure und der Arseniksäure entsprechen, im isolirten Zustande bekannt wären, ihre Verbindungen mit Ammoniak, wenn dieselben hervorgebracht werden könnten, bei der Behandlung mit Wasser, ausser Chlorammonium, schwefelsaures, selensaures und arseniksaures Ammoniumoxyd geben würden.

Uebrigens muss man auch die Verbindungen des Phosphorchlorürs und des Arsenikchlorürs mit Ammoniak nicht nach der Behandlung mit Wasser als Gemische von Chlorammonium mit Ammoniumoxydsalzen betrachten, sondern als eigenthümliche ammoniakalische Verbindungen, den Ammonen ähnlich. Es lässt sich aus den Auflösungen derselben in Wasser der

Ammoniakgehalt lange nicht vollständig, sondern nur zum Theil vermittelst Platinchloridauflösung fällen.

Die Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids $(SCl_3+5\ddot{S})$ *mit Ammoniak.*

Diese Verbindung ist schwer zu bereiten, denn obgleich das schwefelsaure Schwefelchlorid unter starker Wärmeentwikkelung und mit grosser Begierde Ammoniak aufnimmt, so erschwert die entstandene feste Verbindung die vollständige Sättigung. Vorsichtig bereitet, ist sie vollkommen weiss, löst sich vollständig in Wasser und giebt eine Auflösung, die nicht im Mindesten das Lakmuspapier röthet. Durch salpetersaure Silberoxydauflösung muss in derselben ein vollkommen weisser Niederschlag hervorgebracht werden, und die ganze Menge des Chlors wird als Chlorsilber gefällt. Ist der Niederschlag gelblich, so enthält er etwas Schwefelsilber, und dann ist bei der Bereitung der Verbindung nicht die Erwärmung durch künstliche Erkältung vollständig vermieden worden. Gegen die Auflösung eines Baryterdesalzes verhält sich die Auflösung der Verbindung vollkommen wie die Auflösung des Sulphat-Ammons (wasserfreies schwefelsaures Ammoniak). Mit Chlorstrontiumauflösung entsteht keine Fällung, wohl aber beim Kochen, wenn zugleich freie Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Durch Platinchloridauflösung wird nur ein Theil des Ammoniaks der Verbindung gefällt.

Die Analysen von zu verschiedenen Zeiten bereiteten Mengen zeigten sehr übereinstimmend, dass die Verbindung auf ein Atom des schwefelsauren Schwefelchlorids 9 Doppelatome Ammoniak enthält. Die Verbindung ist gerade so zusammengesetzt, wie man es nach dem Vorhergehenden im voraus vermuthen muss. Denn wenn die Verbindung $(SCl_3+5\ddot{S})+9NH_3$ Wasser aufnimmt, so könnte daraus Chlorammonium und schwefelsaures Ammoniumoxyd oder vielmehr Sulphat-Ammon entstehen.

Regnault hat die Verbindung des Ammoniaks mit einem von ihm zuerst dargestellten schwefelsauren Schwefelchlorid untersucht, welches, analog dem chromsauren Chromchlorid, aus 2 Atomen Schwefelsäure mit einem Atom Schwefelchlorid, $SCl_3+2\ddot{S}$, besteht. Er hat gefunden, dass diese Verbindung 6

Doppelatome Ammoniak aufnimmt, was ebenfalls gerade die Menge ist, welche man im voraus in der ammoniakalischen Verbindung annehmen könnte. — Sie unterscheidet sich übrigens wesentlich von der von mir dargestellten schon in sofern, als sie an der Luft zerfliesst, was bei der andern nicht der Fall ist.

Aber Regnault betrachtet sowohl das schwefelsaure Schwefelchlorjd als auch die Verbindung desselben mit Ammoniak auf eine andere Weise. Zufolge der von Dumas aufgestellten Substitutionstheorie und den Ansichten, welche Persoz und Walter über die Zusammensetzung des chromsauren Chromchlorids und der demselben ähnlichen Verbindungen auf gestellt haben, betrachtet er die Verbindung $SCl_3 + 2\dddot{S}$ als eine Schwefelsäure, in welcher ein Drittel des Sauerstoffes durch Chlor ersetzt worden ist, also als $\ddot{S}Cl$. Die Verbindung desselben mit Ammoniak ist nach ihm eine Mengung von einem Sulphamid $\ddot{S}NH_2$ (analog dem Oxamid) und von Chlorammonium.

Was die erstere Ansicht betrifft, so habe ich schon früher zu zeigen gesucht, dass die von mir dargestellte Verbindung $SCl_3 + 5\dddot{S}$ nicht gut als $S + 2\frac{1}{2}O + Cl$ betrachtet werden könne, und die Gründe, welche ich dafür anführte, machen es auch wahrscheinlich, dass Regnault's Chlorschwefelsäure als ein schwefelsaures Schwefelchlorid betrachtet werden müsse.

Was Regnault's Ansicht über die Natur der ammoniakalischen Verbindung betrifft, so gesteht er selbst, dass es ihm nicht möglich gewesen sei, das Chlorammonium von dem ihm beigemengten Sulphamid zu trennen, denn beide Körper, meint er, hätten eine beinahe gleiche Auflöslichkeit in Wasser und in Alkohol und liessen sich nur höchst unvollkommen durch Krystallisation trennen.

Ich habe viele Versuche angestellt, um zu sehen, ob in der Verbindung des von mir dargestellten schwefelsauren Schwefelchlorids mit Ammoniak, Chlorammonium, gemengt mit einem Sulphamid, enthalten, oder ob es eine eigenthümliche Verbindung sei. Die Resultate aller Versuche sprechen entschieden für die letzte Ansicht. Das Sulphamid selbst, welches man darin annehmen wollte, müsste als eine Verbindung von einem

eigentlichen Sulphamid $\ddot{S}NH_2$ mit Sulphat-Ammon $\dddot{S}NH_3$ angesehen werden, und die ganze ammoniakalische Verbindung wäre dann ein Gemenge von Chlorammonium, von Sulphat-Ammon und von Sulphamid. Denn nimmt man nach der Substitutionstheorie das schwefelsaure Schwefelchlorid statt $S+2\frac{1}{2}O+Cl$ zu S_2O_5Cl an, so wäre die ammoniakalische Verbindung $S_2O_5Cl+3NH_3$, und diess kann zerfallen in $ClNH_4+\dddot{S}NH_3+\ddot{S}NH_2$.

Ich habe beträchtliche Mengen der ammoniakalischen Verbindung in Wasser aufgelöst und die Auflösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Es bildeten sich beim Abdampfen Krystallrinden, aber es war nicht möglich, in denselben verschiedene Krystallformen zu entdecken. Sie erschienen als homogen, obgleich ihre Form nicht bestimmt werden konnte. Ich erwartete, Krystalle vom Parasulphat-Ammon zu erhalten, aber auch diese zeigten sich nicht bei irgend einer Periode des Abdampfens. Die zur Trockniss abgedampfte Masse hat ganz dieselbe Zusammensetzung wie die ursprünglich bereitete. Bei der Auflösung in Wasser hat sie nichts davon aufgenommen.

Wenn man nach Walter und Persoz die Verbindungen von mehreren flüchtigen Chloriden mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Säuren als Säuren betrachtet, in denen ein Theil des Sauerstoffes durch Chlor ersetzt worden ist, so muss letzteres Element keine Veränderung in der Sättigungscapacität der als Säure betrachteten Verbindung hervorbringen. Denn wenn zwei isomorphe Säuren mit einer Base zu neutralen Verbindungen verbunden werden, so sind es immer gleiche Atome von Base, welche von den isomorphen Säuren aufgenommen werden. Und wenn man auch die beiden isomorphen Säuren in irgend einem Verhältnisse mischen wollte, so würde die Menge der Base, die mit dem Gemisch verbunden würde, immer in einem ähnlichen Verhältnisse stehen wie die Mengen, die mit den einzelnen Säuren verbunden worden wären.

Wenn zwei Säuren, welche mit Basen isomorphe Verbindungen geben, sich im wasserfreien Zustande mit Ammoniak zu Ammonen verbinden, so müssen beide gleiche Atome Ammoniak aufnehmen. Auch wenn beide Säuren in verschiedenen

Verhältnissen zusammengemischt würden, so müsste das Ammoniak, das von diesem Gemisch aufgenommen würde, zu demselben in demselben Verhältnisse stehen wie zu den einzelnen Säuren.

Wenn in der wasserfreien Schwefelsäure ein Theil des Schwefels durch Selen oder auch durch Chrom ersetzt würde, so müsste die neue Säure, welche man als eine Verbindung von Selensäure oder von Chromsäure mit Schwefelsäure ansehen könnte, eben so viel Atome Ammoniak aufnehmen wie letztere allein. Dasselbe aber müsste auch der Fall sein, wenn in der Schwefelsäure das andere Element, der Sauerstoff, durch Chlor auf ähnliche Weise ersetzt werden könnte wie der Schwefel durch Chlor.

Aber die Resultate der angeführten Versuche zeigen, dass diess nicht der Fall ist. Sowohl **Regnault's** Verbindung, als auch das von mir dargestellte schwefelsaure Schwefelchlorid nehmen mehr Ammoniak auf, als wenn sie Schwefelsäuren wären, in denen ein Theil des Sauerstoffes durch Chlor ersetzt ist.

Regnault's Verbindung ist $SCl_3+2\dddot{S}$, oder nach seiner Ansicht $\ddot{S}Cl$. Wollte man sie als eine Schwefelsäure betrachten, in welcher ein Theil des Sauerstoffes durch Chlor ersetzt sei, so müsste, da ein Atom Schwefelsäure nur ein Atom Ammoniak aufnimmt, um Sulphat-Ammon zu bilden, $SCl_3+2\dddot{S}$ drei Doppelatome, und $\ddot{S}Cl$ ein Doppelatom Ammoniak aufnehmen. Aber nach **Regnault's** eignen Untersuchungen werden im ersten Falle sechs, im zweiten Falle zwei Doppelatome Ammoniak von der Verbindung gebunden, also doppelt so viel, als man nach der Substitutionstheorie erwarten sollte.

Die Verbindung des Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure, welche ich dargestellt habe, ist $SCl_3+5\dddot{S}$. Nach der Substitutionstheorie würde man diese Verbindung als $S+2\frac{1}{2}O+Cl$, oder vielmehr als S_2O_5Cl ansehen. Im ersten Falle müssten nach dieser Theorie sechs, im zweiten ein und im dritten zwei Doppelatome Ammoniak von derselben gebunden werden. Aber die Versuche haben gezeigt, dass im ersten Falle neun, im zweiten anderthalb und im dritten drei Doppelatome Ammoniak aufgenommen werden.

Ich glaube hieraus folgern zu können, dass man alle die flüchtigen Chlorverbindungen, welche ich als Verbindungen von Säuren mit Chloriden angesehen habe, auch ferner noch auf diese Weise betrachten muss und nicht für Säuren halten kann, in denen ein Theil des Sauerstoffes durch Chlor ersetzt ist.

Dieselben Schlüsse, welche man aus der Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit Ammoniak entnehmen kann, folgen auch aus der Verbindung des kohlensauren Kohlenchlorids (Phosgengas) mit Ammoniak. Das kohlensaure Kohlenchlorid, $CCl_2+\ddot{C}$, wird nach der Substitutionstheorie als eine Kohlensäure betrachtet, in welcher die Hälfte des Sauerstoffes durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt worden ist, $\dot{C}Cl$. Nun aber nimmt ein Atom $\dot{C}Cl$ zwei Doppelatome, $CCl_2+\ddot{C}$ vier Doppelatome Ammoniak auf. Die wasserfreie Kohlensäure kann sich aber nur mit einem Doppelatom Ammoniak zu Carbonat-Ammon, $\ddot{C}+NH_3$, verbinden, wenn auch das Kohlensäuregas mit dem grössten Ueberschusse von Ammoniakgas gemengt wird. Da aber die Verbindung noch einmal so viel Ammoniak enthält, als sie nach der Substitutionstheorie enthalten kann, so folgt auch aus der Zusammensetzung derselben, dass im kohlensauren Kohlenchlorid das Chlor nicht ersetzend für Sauerstoff angesehen werden kann. — Das kohlensaure Kohlenchlorid bindet eine ganz analoge Menge von Ammoniak wie das schwefelsaure Schwefelchlorid. Würde die Verbindung mit Wasser behandelt, so könnte man dieselbe sich als aus Chlorammonium und Carbonat-Ammon zusammengesetzt denken. Regnault sieht sie an als eine Mengung von Chlorammonium mit einem Carbamid, $\dot{C}NH_2$, ohne indessen die Trennung der Gemengtheile bewirkt zu haben.

LXXXIII.

eber die Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor.

Von

R. F. MARCHAND.

Bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlorhwefels auf Alkohol, Aether und Essiggeist war ich genöigt, einige Versuche über die Zusammensetzung des Chlorhwefels anzustellen, deren Ergebnisse ich hier mittheile.

Die niedrigste Chlorstufe erhält man sehr leicht, wenn man ılor in überschüssigen Schwefel leitet und die Gefässe, in den die Einwirkung stattfindet, kalt hält. Während noch nicht ler Schwefel aufgelöst ist, giesst man die Flüssigkeit ab und terwirft sie der Destillation. Dabei färbt sie sich gewöhnlich nkel, während eine dunkel bernsteingelbe Flüssigkeit überstillirt. Durch Destillation wird sie nicht zerlegt; man dellirt sie daher so oft, bis der Siedepunct constant geworden . Diesen fand ich bei 139° C. Schon bei 134° C. fing die üssigkeit an zu kochen, doch stieg die Temperatur schnell f 139°, wo sie constant blieb. Das spec. Gew. des übergangenen Chlorschwefels fand ich zu 1,686.

0,818 Gr. wurden in kalter rauchender Salpetersäure gest, wozu eine etwas längere Zeit erforderlich war; durch ılorbaryum gefällt, erhielt ich daraus 2,799 Gr. schwefelure Baryterde oder 47,20% Schwefel.

0,688 Gr. gaben auf dieselbe Weise 2,380 Gr. schwefelure Baryterde oder 47,80% Schwefel.

Daraus folgt die von Rose, Dumas *) und schon früer von Bucholz angegebene Zusammensetzung:

1 At. Schwefel	201,16	=	47,61
1 - Chlor	221,33	=	52,39
	422,49		100,00.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes des Dampfes ergab lgendes Resultat:

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. XLIX. p. 205.*

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,851 Gr.
Volumen des Ballons	353 C. C.
zurückgebliebene Luft	0,5 C. C.
Temperatur des Metallbades	166° C.
Temperatur der Luft	13,5° C.
Barometerstand	754,5 Mm.
spec. Gew. des Dampfes	4,77.

$$\text{Schwefel} \quad \frac{6,654}{3} = 2,218.$$
$$\text{Chlor} \quad 2,440 = 2,440$$
$$4,658.$$

Leitet man in diese Verbindung noch mehr Chlor hinein, so verschwindet bekanntlich die gelbe Farbe und ändert sich in eine rothe um, während die Flüssigkeit erstaunlich an Volumen zunimmt. Erst nachdem der Gasstrom sehr lange hineingeleitet ist, wird nichts mehr aufgenommen; dann aber sieht man auch die Wände des Gefässes und das Gasleitungsrohr sich mit einer festen Substanz bedecken. Die darüber stehende Flüssigkeit stösst ununterbrochen Chlor aus und besitzt aus diesem Grunde eine sehr bedeutende Spannkraft der Dämpfe. Durch das Sonnenlicht wird diese ausserordentlich vermehrt, und starke Glasgefässe, in denen sich die Flüssigkeit befand, wurden mit Gewalt zerschmettert, als sie unvorsichtiger Weise dem directen Sonnenlichte ausgesetzt waren.

Das spec. Gew. der Flüssigkeit, welche ich unmittelbar aus dem Gefässe nahm, in welchem sie erzeugt war, fand ich zu 1,625. Dumas giebt es zu 1,62 an.

Bei der Analyse lieferten 0,560 Gr. der Substanz, durch rauchende Salpetersäure oxydirt, was mit grosser Heftigkeit vor sich geht, 1,288 schwefelsaure Baryterde oder 31,73% Schwefel. Um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen, füllte ich den Ballon vorher mit Chlor, erhielt jedoch ein Resultat, welches eine viel zu hohe Zahl angiebt, nämlich 3,86. Die Theorie ergiebt nach der Formel SCl_2:

1 At.	Schwefel	201,16	= 31,2
2 -	Chlor	442,64	= 68,8
		643,80	100,0

nd Schwefel $\frac{6,654}{6} = 1,109$

Chlor $2,440 = 2,440$

$3,549.$

Destillirt man nämlich die Verbindung, so zerlegt sie sich nnterbrochen und kann selbst in einem sehr raschen Chlorstrome icht, oder nur mit Schwierigkeit unverändert verflüchtigt wer-en. Der Siedepunct der Flüssigkeit liegt anfangs schon un-efähr bei 50°; dabei entweicht zuerst fast nur Chlor, dann eigt der Siedepunct und zwar über den von Dumas ange-ebenen 64°. Man kann ihn bei diesem erhalten, wenn man inen starken Chlorstrom während der Destillation hineinleitet.

Von der gleich anfangs ohne einen Chlorstrom überdestillirten 'lüssigkeit analysirte ich eine Portion.

2,368 Gr. Substanz gaben 0,898 schwefelsaure Baryterde der 33,66% Schwefel.

Als eine grosse Portion übergegangen war, wurde die-elbe zurückgegossen und so oft destillirt, bis sich kein Chlor iehr entwickelte. Schon bei dem dritten Male schien die Ver-indung unverändert überzugehen, sie wurde aber noch dreimal er Destillation unterworfen. Der Siedepunct war jetzt con-'ant 78° geworden und die Zusammensetzung des Körpers er-ab folgender Versuch:

0,512 Gr. lieferten 1,405 Gr. schwefelsaure Baryterde oder 7,78% Schwefel. Als die Verbindung nun noch einmal de-illirt wurde, ergab sich ein Schwefelgehalt von 37,58%; sie atte sich also nicht verändert. Diese Zusammensetzung kommt er ziemlich nahe, welche Rose für die flüssige Verbindung ind, nur dass Rose noch etwas Chlor darin aufgelöst hatte. r fand nämlich 36,04% Schwefel. Die Zusammensetzung, wel-he ich fand, führt zu der Zusammensetzung S_2Cl_3, denn iese giebt:

2 S	402,32	=	37,73
3 Cl	663,96	=	62,27
	1066,28	=	100,00.

Sie entspricht also keiner Oxydationsstufe des Schwefels, an kann sie aber ansehen als eine Verbindung der ersten mit er zweiten Schwefelungsstufe: $SCl + SCl_2$. Leitet man durch

das Schwefelchlorid anhaltend Chlor, so setzt sich endlich bei einer niedrigen Temperatur eine feste krystallisirte Verbindung ab, deren schon Millon Erwähnung gethan. An der Luft dampft sie stark; in Wasser gebracht, zischt sie wie glühendes Eisen und bildet Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, unterschweflige Säure und schweflige Säure unter Absatz von Schwefel. Sie ist, selbst bei abgehaltener Luft, schwierig aufzubewahren, am besten in einem Gefäss, welches von dem flüssigen Chlorschwefel etwas enthält. Ich hoffte in dieser Verbindung die Zusammensetzung zu finden, welche sich bildet, wenn man Chlor zu Schwefelzinn, Schwefelantimon u. s. w. leitet, und in diesen Chlorsalzen aus $S\,Cl_4$ besteht, oder vielleicht gar aus SCl_6, welche sich mit der wasserfreien Schwefelsäure verbinden kann, $S\,Cl_6 + 5\dddot{S}$.

0,645 Gr. lieferten 1,446 Gr. $\dddot{S}\,\dot{B}a$ oder 30,93% S.

Es ist also dasselbe Schwefelchlorid, welches die flüssige Verbindung darstellt, so dass vermuthlich die Flüssigkeit nur die Mutterlauge ist, aus der sich bei niedriger Temperatur die festen Krystalle absetzen.

Wir besitzen also jetzt 5 Chlorverbindungen des Schwefels, von denen 3 isolirt werden können:

1) $S\,Cl$ oder $S_2\,Cl_2$,
2) $S\,Cl_2$ — $S_2\,Cl_4$,
3) $S_2\,Cl_3$ — $S_2\,Cl_2 + S_2\,Cl_4$,
4) $S\,Cl_4$ in Verbindungen mit Chlormetallen,
5) $S\,Cl_6$ in $S\,Cl_6 + 5\dddot{S}$.

Ich habe noch lange Zeit das Hindurchleiten von Chlor durch die flüssige Verbindung fortgesetzt, ohne sie mit noch mehr Chlor verbinden zu können, als die eben angeführte Flüssigkeit und die Krystalle enthielten.

LXXXIV.

Chemische Notizen.

(Aus Leuchs's polytechn. Zeitung.)

1) Färben mit Gallus und Silber.

Wenn man Baumwollenzeug in Gallusabsud beizt, trocknet und durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Am

moniak mit Ueberschuss von Ammoniak zieht, so erhält man eine graubräunliche Farbe, die im Sonnenlichte allmählig grün und zuletzt schwarz wird. (L.)

2) Purpur auf Glas.

300 feiner Sand, 96 Aetzkali, 27 Borax und 514 Bleiweiss mit 2—3 Grünspan geschmolzen, geben purpurnes Glas. — 2 Th. phosphorsaures Eisenoxydul und 1 Th. Kupferoxyd, fein gerieben statt des Grünspans unter die vorher angegebene Mischung gesetzt, liefern noch schönern Purpur.

(L—f.)

3) Schöner rother Ocker für Maler.

Salzsaures Eisenoxyd wird in etwas Wasser gelöst, mit einigen Zinkstückchen gekocht und mit 5—6 mal so viel Wasser verdünnt. Es schlägt sich ganz feines Eisenoxyd nieder, das durch Glühen eine sehr schöne rothe, durch höhere Gluth violettrothe Farbe annimmt. Durch Kalien gefälltes Eisenoxydhydrat giebt nie eine so schöne Farbe, da von dem Kaliensalze, welches nie aus dem Eisenoxydhydrat herauszuwaschen ist, beim Glühen das Eisenoxyd in dem Farbton eine leichte nachtheilige Veränderung erleidet. (L.)

4) Hydraulischer Kalk.

Ein im Handel vorkommender hydraulischer Kalk enthält nach chemischer Zerlegung 60 Thonerde, 23 Quarzsand, 15 kohlensauren Kalk und 2 Manganoxyd. (L.)

5) Künstlicher Schinkengeruch.

Wenn Stärke, mit concentrirter Salzsäure übergossen, mehrere Tage stehen bleibt, löst sie sich. Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak, setzt Wasser und Hefe zu, so gährt die Mischung mit der Zeit und giebt eine beissende Flüssigkeit, welche nach und nach einen starken Schinkengeruch annimmt, vermuthlich in Folge eines hierbei sich bildenden flüchtigen Oeles. (L.)

LXXXV.
Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chemie u. Pharm. von Wöhler und Liebig. Febr. 1841.

Ueber das Verhalten der Metalle und einiger Verbindungen derselben zum Ammoniak bei höherer Temperatur. Von A. Schrötter. (Bildung von Stickstoffmetallen.)
Ueber das feste Oel der Muscatbutter. Von L. Playfair.
Darstellung des Veratrumsäure-Aethers. Von Will.

Archiv der Pharm. Jan. 1841.

Ueber Platingehalt des Rheinsandes. Von F. Döbereiner.
Darstellung der Aepfelsäure. Von Wackenroder.
Darstellung des Santonins. Von Guillemette.
Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls. Von Brandes.

Literatur.

Lehrbuch der Chemie von E. Mitscherlich. I. Bd. 1. Hft. Bog. 1—12. 4. Aufl. Berlin, 1841.
Grundriss der Chemie von F. Wöhler. 2. Thl. Organische Chemie. Berlin. 165 S. 8.
Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studierende. Von Dr. Christian Albert Weinlig. 3. Lfg. (Schluss des Werkes, mit Titel, Vorrede u. Register.) Leipzig, L. Voss. 1841.
Anfangsgründe der Chemie. Leitfaden für den Unterricht an Gymnasien und Realschulen von Dr. Moritz Sadebeck, ordentl. Lehrer am Magdalenäum in Breslau. Breslau, A. Schulz und Comp. 1841. 8. 212 S.
Oenochemie oder Lehre von der Weinbereitung und Weinerziehung nach rationellen Grundsätzen. Bearbeitet von B. Kölges. Berlin, C. F. Amelang. 1841. 8. 225 S. mit Tabellen und lithogr. Abbildung.
Manuel de metallurgie generale par W. A. Lampadius. Traduit, revu, augmenté etc. par G. A. Arnault. 2 vol. Paris.
Atlas de la richesse minerale etc. par le Baron Héron de Villefosse. Nouveau tirage etc. par Le Cocq. Atlas in fol. de 65 planches et 1 vol. in 8. de texte. Paris.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.







